

Cecília Ogliari Schaefer

**VALORIZAÇÃO DE FONTE ALTERNATIVA DE SULFATO DE  
CÁLCIO PARA A PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS  
AUTONIVELANTES**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil.  
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Janaíde Cavalcante Rocha.

Florianópolis

2013





Ando devagar  
Porque já tive pressa  
E levo esse sorriso  
Porque já chorei demais

Hoje me sinto mais forte,  
Mais feliz, quem sabe  
Só levo a certeza  
De que muito pouco sei,  
Ou nada sei

...  
Penso que cumprir a vida  
Seja simplesmente  
Compreender a marcha  
E ir tocando em frente

Como um velho boiadeiro  
Levando a boiada  
Eu vou tocando os dias  
Pela longa estrada, eu vou  
Estrada eu sou.  
(Almir Sater)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Janaíde Cavalcante Rocha por me orientar durante essa longa jornada. A partir do seu aceite grandes mudanças aconteceram em minha vida juntamente com as novas oportunidades que surgiram. Obrigada pela oportunidade!

A todos do *Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale*-LGCIE do INSA de Lyon, França, que tornaram realidade meu período de estágio de doutorado.

Agradeço de todo coração ao meu querido esposo Henrique Schaefer pelo constante apoio. Você é um grande companheiro e esteve presente em todos os momentos difíceis. Meu ombro amigo que não deixou de me incentivar em nenhum momento. Partilho com você a vida que nós idealizamos.

Aos meus pais que são grandes inspiradores quanto à persistência, disciplina e trabalho. Vocês são a fonte dos grandes valores que carrego comigo.

Aos colegas docentes da UNIVALI que sempre torceram para que eu concretizasse essa etapa de conhecimento.

Aos meus amigos que incentivaram sempre o término dessa grande etapa.

Aos colegas dos ValoRes, atuais e passados, agradeço pelo apoio e auxílio no laboratório. À engenheira química Camila Milioli pela ajuda encorajadora.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a pesquisa com bolsa e taxa de bancada.

Ao Programa MIRA - *Mobilité Internationale Rhône-Alpes* – pelo apoio financeiro durante o período de estágio de doutorado na França.

## SUMÁRIO

TABLE OF CONTENTS.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	26
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	32
RESUMO.....	34
ABSTRACT .....	36
1   CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	41
1.1   DELIMITAÇÃO DO ESTUDO .....	45
1.2   CONTRIBUIÇÃO DA PESQUISA .....	46
2   CAPÍTULO 2 – EMBASAMENTO TEÓRICO.....	47
2.1   ARGAMASSAS AUTONIVELANTES .....	47
2.2   ADITIVOS .....	52
2.2.1 <i>Retardadores de pega</i> .....	63
2.3   REOLOGIA.....	66
2.4   GIPSITA.....	75
2.4.1 <i>Solubilidade di-hidrato, da anidrita e do Hemidrato</i> 80	
2.4.2 <i>Anidrita</i> .....	81
2.5   GESSOS SINTÉTICOS.....	87
2.5.1 <i>Fosfogesso</i> .....	87
2.5.2 <i>Síntese sobre fosfogesso</i> .....	105
2.6   CIMENTO PORTLAND.....	107
2.7   CIMENTO ALUMINOSO .....	110
2.7.1 <i>Hidratação do cimento aluminoso</i> .....	112
2.7.2 <i>Resistência e pega do cimento aluminoso</i> .....	114
2.7.3 <i>Relação água/cimento e temperatura</i> .....	115
2.8   SISTEMAS ETRINGÍTICOS .....	115
2.8.1 <i>Tempo de pega em sistemas etringíticos</i> .....	119
2.8.2 <i>Formação de sistemas etringíticos com cinza</i> <i>volante</i> .....	121
2.9   ESTABILIDADE                      DIMENSIONAL                      DAS ARGAMASSAS AUTONIVELANTES .....	125

2.9.1	<i>Retração e expansão em sistemas autonivelantes à base de sulfato de cálcio</i> .....	133
2.10	SÍNTESE DO CAPÍTULO .....	141
3	CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	145
3.1	MATERIAIS .....	145
3.1.1	<i>Areia Natural</i> .....	145
3.1.2	<i>Aglomerantes</i> .....	145
3.1.3	<i>Aditivos químicos</i> .....	151
3.2	PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	152
3.2.1	<i>Caracterização das matérias primas</i> .....	154
3.2.2	<i>Estudo da viabilidade da produção de argamassas autonivelantes</i> .....	158
3.2.3	<i>Estudo da microestrutura das argamassas autonivelantes</i> .....	164
3.2.4	<i>Estudo da cinética de hidratação</i> .....	165
3.2.5	<i>Propriedades de transporte</i> .....	167
3.2.6	<i>Estudo da compatibilidade ambiental</i> .....	171
3.2.7	<i>Estabilidade dimensional</i> .....	175
4	CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS ..	178
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ANIDRITA SINTÉTICA: FOSFOANIDRITA (FGA) .....	178
4.1.1	<i>Análise visual</i> .....	178
4.1.2	<i>Características físicas e análise química</i> .....	179
4.1.3	<i>Granulometria a laser</i> .....	181
4.1.4	<i>Análise Térmica Diferencial acoplada de Termogravimetria (ATD/TG)</i> .....	183
4.1.5	<i>Difratometria de raios-X</i> .....	185
4.1.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ....</i>	187
4.1.7	<i>Solubilização NBR 10.006 (2004)</i> .....	189
4.1.8	<i>Solubilidade do sulfato de cálcio</i> .....	190
4.2	APRESENTAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS AGLOMERANTES SELECIONADOS .....	203
4.2.1	<i>Influência do tipo de superplastificante</i> .....	216
4.2.2	<i>Teor de saturação do aditivo – estudo em pastas</i>	217
4.2.3	<i>Escoamento pelo funil-V</i> .....	220
4.2.4	<i>Manutenção do espalhamento</i> .....	221

4.3	INFLUÊNCIA DOS SISTEMAS DE AGLOMERANTES E DO TIPO DE SULFATO DE CÁLCIO NA DEGRADAÇÃO EM ÁGUA	230
4.4	OBTENÇÃO DE SISTEMAS ETRINGÍTICOS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DA FOSFOANIDRITA	240
4.5	ASPECTOS DO FENÔMENO DE EXPANSÃO E FISSURAÇÃO DOS SISTEMAS TERNÁRIOS COM PREDOMÍNIO DE CIMENTO PORTLAND (CAH-CSH)	245
4.5.1	<i>Etapa 1 – Identificação da fissuração</i>	245
4.5.2	<i>Etapa 2 – Influência do tipo de sulfato de cálcio na fissuração</i>	248
4.5.3	<i>Análise mineralógica e morfológica</i>	252
4.5.4	<i>Balanço de massa global e por espécie química</i>	258
4.5.5	<i>Cinética da hidratação</i>	262
4.6	DESENVOLVIMENTO DA HIDRATAÇÃO E SUA INFLUÊNCIA NO CALOR GERADO E NO TEMPO DE PEGA	267
4.6.1	<i>Tempo de pega</i>	274
4.7	PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	276
4.7.1	<i>Absorção de água por capilaridade</i>	276
4.7.2	<i>Influência do teor de umidade nas argamassas autonivelantes ternárias e binárias</i>	285
4.8	ESTABILIDADE DIMENSIONAL DOS SISTEMAS AUTONIVELANTES	296
4.8.1	<i>Retração avaliada com relógio comparador conforme NBR 15261 (2005)</i>	296
4.8.2	<i>Retração por secagem e curling</i>	306
4.9	COMPATIBILIDADE AMBIENTAL	322
4.9.1	<i>Ensaio de tanque</i>	322
4.9.2	<i>Ensaio de lixiviação segundo NBR 10.005 (2004)</i>	338
5	CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	341
6	CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	346
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	347
	APÊNDICE 1 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	361
	APÊNDICE 2 – ESTUDOS EXPLORATÓRIOS DE VIABILIDADE	363
	APÊNDICE 3 – EMPENAMENTO	384

## TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES.....	9
LIST OF TABLES .....	26
LIST OF ABBREVIATIONS .....	32
ABSTRACT .....	34
ABSTRACT .....	36
1 CHAPTER 1 - INTRODUCTION AND BACKGROUND	41
1.1 DOCUMENT PURPOSE AND SCOPE .....	45
1.2 CONTRIBUTION OF THE RESEARCH.....	46
2 CHAPTER 2 – LITERATURE REVIEW .....	47
2.1 SELF-LEVELING UNDERLAYMENTS.....	47
2.2 ADDITIVES .....	52
2.2.1 <i>Retardants</i> .....	63
2.3 RHEOLOGY .....	66
2.4 GYPSUM .....	75
2.4.1 <i>Solubility of dihydrate, hemihydrate and anhydrite</i> ..	80
2.4.2 <i>Anhydrite</i> .....	81
2.5 SYNTHETIC GYPSUM .....	87
2.5.1 <i>Phosphogypsum</i> .....	87
2.5.2 <i>Synthesis of Phosphogypsum</i> .....	105
2.6 PORTLAND CEMENT .....	107
2.7 CALCIUM ALUMINATE CEMENT .....	110
2.7.1 <i>Hydration of Calcium aluminate cement</i> .....	112
2.7.2 <i>Strength and setting time of calcium aluminate</i> <i>cement</i> .....	114
2.7.3 <i>Water/cement ratio and temperature</i> .....	115
2.8 ETTRINGITE SYSTEMS.....	115
2.8.1 <i>Setting time in ettringite systems</i> .....	119
2.8.2 <i>Ettringite systems with fly ash</i> .....	121
2.9 ES DIMENSIONAL STABILITY OF SELF-LEVELING UNDERLAYMENTS .....	125
2.9.1 <i>Shrinkage and expansion in self-leveling systems</i> <i>based on calcium sulphate</i> .....	133
2.10 SYNTHESIS OF CHAPTER .....	141

3	CHAPTER 3 - MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROGRAM.....	145
3.1	MATERIALS .....	145
3.1.1	<i>Natural Sand</i> .....	145
3.1.2	<i>Binders</i> .....	145
3.1.3	<i>Chemical additives</i> .....	151
3.2	EXPERIMENTAL PROGRAM.....	152
3.2.1	<i>Characterization of the raw materials</i> .....	154
3.2.2	<i>Feasibility study on production of self-leveling underlayments</i> .....	158
3.2.3	<i>Microstructure of self-leveling underlayments</i> ...	164
3.2.4	<i>Hydration kinetics</i> .....	165
3.2.5	<i>Transport Properties</i> .....	167
3.2.6	<i>Study of environmental compatibility</i> .....	171
3.2.7	<i>Dimensional stability</i> .....	175
4	CHAPTER 4 - PRESENTATION OF RESULTS .....	178
4.1	CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC ANHYDRITE: PHOSPHOANHYDRITE (FGA) .....	178
4.1.1	<i>Visual analysis</i> .....	178
4.1.2	<i>Physical and chemical analysis</i> .....	179
4.1.3	<i>Laser granulometry</i> .....	181
4.1.4	<i>Differential Thermal Analysis</i> .....	183
4.1.5	<i>X-ray diffraction</i> .....	185
4.1.6	<i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i> .....	187
4.1.7	<i>Solubilization NBR 10,006 (2004)</i> .....	189
4.1.8	<i>Solubility of calcium sulphate</i> .....	190
4.2	PRESENTATION OF THE COMPOSITION SYSTEMS.....	203
4.2.1	<i>Influence of the type of superplasticizer</i> .....	216
4.2.2	<i>aturation level of the additive - study on cement pastes</i> .....	217
4.2.3	<i>Flow through the funnel-V</i> .....	220
4.2.4	<i>Maintenance spread</i> .....	221
4.3	INFLUENCE OF BINDER SYSTEMS AND TYPE OF CALCIUM SULPHATE IN DEGRADATION IN WATER .....	230
4.4	ETTRINGITE SYSTEMS WITH PHOSPHOANHYDRITE ...	240
4.5	EXPANSION AND CRACKING OF TERNARY SYSTEMS BASED ON PORTLAND CEMENT (CAH-CSH).....	245
4.5.1	<i>Step 1 - Identification of cracking</i> .....	245

4.5.2	<i>Step 2 - The influence of the type of calcium sulphate in cracking.....</i>	248
4.5.3	<i>Mineralogical and morphological analysis .....</i>	252
4.5.4	<i>Global mass balance .....</i>	258
4.5.5	<i>Hydration kinetics .....</i>	262
4.6	DEVELOPMENT OF HYDRATION AND ITS INFLUENCE ON THE HEAT GENERATED AND THE SETTING TIME.....	267
4.6.1	<i>Setting time.....</i>	274
4.7	TRANSPORT PROPERTIES .....	276
4.7.1	<i>Capillary water absorption .....</i>	276
4.7.2	<i>Influence of moisture content in the binary and ternary self-leveling underlayments.....</i>	285
4.8	DIMENSIONAL STABILITY OF SELF-LEVELING SYSTEMS.....	296
4.8.1	<i>Shrinkage according to NBR 15261 (2005) .....</i>	296
4.8.2	<i>Drying shrinkage and curling .....</i>	306
4.9	ENVIRONMENTAL COMPATIBILITY .....	322
4.9.1	<i>Tank test .....</i>	322
4.9.1	<i>Leaching test NBR 10.005 (2004).....</i>	338
5	CHAPTER 5 - CONCLUSIONS .....	341
6	CHAPTER 6 - FUTURE WORK.....	346
7	CHAPTER 7 - REFERENCES.....	347
	APPENDIX 1 - ELECTRICAL CONDUCTIVITY .....	361
	APPENDIX 2 - FEASIBILITY.....	363
	APPENDIX 3 – CURLING.....	384



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) Argamassa autonivelante fluida b) Tradicional (Fonte: <a href="http://www.chape-lafarge.fr">www.chape-lafarge.fr</a> ) .....	48
Figura 2 – Representação do revestimento de piso com argamassa autonivelante (Adaptado de CSTB) .....	48
Figura 3 – Acabamento da argamassa autonivelante após aplicação. ...	49
Figura 4 – Reforços em tela de fibra de vidro dispostos em locais específicos (Fonte: <a href="http://www.chape-lafarge.fr">www.chape-lafarge.fr</a> ) .....	50
Figura 5 – Unidade do polímero de sulfonato fenil propano (EDMEADES e HEWLETT, 2003).....	54
Figura 6 – Monômero de melamina sulfonato (a) e do naftaleno sulfonato (b) (DRANSFIELD, 2003).....	54
Figura 7 – Monômero de um policarboxilato (DRANSFIELD; 2003) .	55
Figura 8 – Defloculação ocasionada pela adsorção do aditivo (DRANSFIELD, 2003) .....	56
Figura 9 – Mecanismos de ação dos superplastificantes (a) tipo I (EDMEADES e HEWLETT, 2003) e (b) tipo II (DRANSFIELD, 2003) .....	58
Figura 10 - Influência da viscosidade plástica e o tempo de escoamento (EFNARC, 2006) .....	60
Figura 11 – Mecanismo de atuação do aditivo modificador de viscosidade (Adaptado de <a href="http://www.basf.com.br">www.basf.com.br</a> ).....	62
Figura 12 – Modelo de Bingham e os materiais Newtonianos (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011). ....	67
Figura 13 – Comportamento reológico dos materiais (Adaptado de Wallevik e Wallevik; 2011) .....	69
Figura 14 – Ensaio do abatimento modificado (ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011) .....	71
Figura 15 – Funil – V (ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011).....	71
Figura 16 – Cone de Marsh .....	72

Figura 17 – Ensaio do Cilindro Espanhol (MARTINS, 2009).....	73
Figura 18 – a) Minitronco b) Dimensões do minitronco (CASTRO, 2007) .....	74
Figura 19 – Ensaio de espalhamento (Adaptado de EMOTO e BIER, 2007) .....	74
Figura 20 – Reômetro BTRHEOM (FERRARIS, 1999) .....	75
Figura 21 – Hidratação e desidratação no sistema $\text{CaO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Adaptado de SINGH e MIDDENDORF, 2007) .....	77
Figura 22 – Solubilidade da anidrita, hemidrato e gesso em função da temperatura (MURAT, 1977) .....	81
Figura 23 – Hidratação da anidrita (SIEVERT <i>et al.</i> , 2005).....	83
Figura 24 – Influência do carbonato de lítio, ácido cítrico e superplastificante na taxa de desenvolvimento do calor das argamassas autonivelantes (EMOTO e BIER; 2007).....	86
Figura 25 – Influência da dosagem em $\text{Li}_2\text{CO}_3$ na resistência à compressão em pastas de cimento aluminoso (MATUSINOVIC <i>et al.</i> ; 2003).....	86
Figura 26 –Termogravimetria do fosfogesso não tratado (a) e do gesso de construção (b) (CANUT <i>et al.</i> , 2008) .....	91
Figura 27 – Difractometria de raios-X do fosfogesso in natura, fosfogesso tratado e gesso de construção (CANUT <i>et al.</i> , 2008) .....	92
Figura 28 – Efeito do fosfogesso purificado em substituição ao cimento Portland na resistência à compressão de argamassas curadas em cura úmida (a) e cura ar ao (b) durante 28 dias (SMADI <i>et al.</i> , 1999). .....	94
Figura 29 – Efeito da substituição do cimento Portland por fosfogesso, calcinado lavado e não lavado, na resistência à compressão de argamassas curadas durante 28 dias ao ar e cura úmida (SMADI <i>et al.</i> ; 1999). .....	95

Figura 30 – Resistência à compressão das misturas à base de fosfogesso calcinado e não calcinado em dois métodos de cura: úmida (a) e ao ar (b) (DEGIRMENCI; 2008) .....	97
Figura 31 – Efeito do tipo de cura sobre a resistência à compressão em aglomerantes hidráulicos com gesso natural (N) e fosfogesso G e S. (KURYATINYK <i>et al.</i> ; 2008) .....	98
Figura 32 – Micrografia da fosfocom obtida por calcinação à 1000°C (SINGH e GARG; 2000).....	99
Figura 33 – Difrátogramas da fosfoanidrita em idades de 1 dia, 3, 7 e 28 dias na presença dos ativadores $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$ . (G=di-hidrato, NF= $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , FN=ferrinatrita ( $\text{Na}_3 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), GB=glauberita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ )) (SINGH e GARG, 2000).....	101
Figura 34 – Resultados da análise termogravimétrica do hemidrato $\alpha$ produzido a partir do fosfogesso com diferentes concentrações de aditivos (GARG <i>et al.</i> ; 2009) .....	104
Figura 35 – Microestrutura do hemidrato $\alpha$ produzido com fosfogesso e 0,20% de succinato de sódio (GARG <i>et al.</i> ; 2009) .....	105
Figura 36 – Mecanismo de hidratação do grão de cimento Portland (TAYLOR, 1990).....	108
Figura 37 – Desenvolvimento do calor do cimento Portland (adaptado de ESPING, 2007).....	109
Figura 38 - Composição do cimento aluminoso em relação ao cimento Portland (SCRIVENER, 2001) .....	111
Figura 39 – Áreas de aplicação dos sistemas CAC-PC-C\$ (LAMBERET, 2005).....	116
Figura 40 – Difratometria de raios X nos sistemas FA/CAC/C\$, sendo E=etringita, Q=quartzo, G=gesso (CARRASCO e VÁZQUEZ ; 2009) .....	123
Figura 41 – Espectro infravermelho dos sistemas FA/CAC/C\$ (CARRASCO e VÁZQUEZ ; 2009) .....	124

Figura 42- I/Io da etringita à $2\theta = 9.01$ versus relação $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CARRASCO e VÁZQUEZ; 2009).....	124
Figura 43 – Fenômeno de empenamento (PÉRA e AMBROISE, 2004) .....	126
Figura 44 – <i>Curling</i> devido à retração por secagem diferencial (CCAA, 2006) .....	127
Figura 45 – Média do deslocamento vertical dos cantos (mm) (PÉRA e AMBROISE, 2004) .....	129
Figura 46 – (a) Corte mostrando o molde e amostra sobre a balança (b) posição dos LVDTs : 2 posicionado no centro para a medida do deslocamento horizontal e 4 posicionados nas bordas para medida do deslocamento vertical (GEORGIN <i>et al.</i> ; 2008).....	131
Figura 47 – Expansão em misturas com predomínio de cimento aluminoso (a) e com predomínio de cimento Portland (b) em função de distintas fontes de sulfato de cálcio (ONISHI e BIER, 2010) .....	134
Figura 48 – Formação do monossulfato e da etringita nas misturas com predomínio de cimento aluminoso (a) e com predomínio de cimento Portland (b) com anidrita como sulfato de cálcio (ONISHI e BIER, 2010) .....	136
Figura 49 – Expansão obtida em pastas produzidas hemidrato $\beta$ , hemidrato e com, e com (EVJU e HANSEN, 2005).....	137
Figura 50 – Pasta produzida com 100% de Hemidrato beta. (a) Pequenos cristais de etringita revestindo os grãos de cimento em 30 minutos de hidratação; (b) Grandes cristais de etringita crescendo radialmente (EVJU e HANSEN, 2005) .....	138
Figura 51 – Microestrutura obtida a partir da hidratação da pasta com 100% anidrita e crescimento da etringita (EVJU e HANSEN, 2005) .....	139
Figura 52 – Morfologia da etringita expansiva (TOSUN e BARADAN, 2010) .....	139

Figura 53 – Mecanismo de expansão ocasionado pela formação da etringita (TOSUN e BARADAN, 2010) .....	140
Figura 54 – Curva granulométrica da areia natural .....	145
Figura 55 – Distribuição granulométrica do cimento aluminoso .....	150
Figura 56 – Esquema geral do programa experimental.....	154
Figura 57 – Esquema do ensaio de solubilidade do sulfato de cálcio .	157
Figura 58 – Condição de borda uniforme e não uniforme (MARTINS, 2009) .....	158
Figura 59 – Características do cone utilizado para a medida do espalhamento.....	159
Figura 60 – Funil V .....	160
Figura 61 – Ensaio de tração por flexão em 3 pontos .....	161
Figura 62 – Dispositivo para a medida da resistência em compressão	161
Figura 63 – Esquema dos ensaios de degradação em água .....	163
Figura 64 – Aparato experimental para o ensaio de calorimetria (ANDRADE, 2008).....	166
Figura 65 – Ensaio de absorção por capilaridade (SANTOS <i>et al.</i> , 2007) .....	168
Figura 66 – Cálculo do coeficiente de sorção (Adaptado de Lamberet, 2005) .....	169
Figura 67 – Método experimental para obtenção das isotermas de adsorção .....	171
Figura 68 – Procedimentos para a determinação da solução de extração (SCHAEFER, 2007).....	172
Figura 69 – Equipamento utilizado no ensaio de lixiviação no laboratório ValoRes/UFSC (SCHAEFER, 2007) .....	173
Figura 70 – Procedimento geral do ensaio de lixiviação (adaptado da NBR 10.005:2004) .....	174
Figura 71 – Aparato experimental para a medida do empenamento (Perius, 2009) .....	176

Figura 72- Ensaio de variação dimensional segundo a NBR 15261 (2005).....	177
Figura 73 – Análise visual dos sulfatos de cálcio .....	179
Figura 74 – Análise granulométrica dos sulfatos de cálcio: fosfogesso (FG REF), Hemidrato $\beta$ e fosfoanidrita (FGA) obtidas a partir da calcinação em temperatura de 350°, 450°C, 550° e 650°C em período de calcinação de 2 horas. ....	182
Figura 75 – Análise granulométrica dos sulfatos de cálcio: fosfogesso (FG REF) e fosfoanidrita (FGA) obtidas a partir da calcinação em temperatura de 350°, 450°C, 550° e 650°C em período de calcinação de 4 horas. ....	183
Figura 76 – Resultados da análise termogravimétrica do fosfogesso (FG REF) e Hemidrato $\beta$ .....	184
Figura 77 – DRX do fosfogesso (FG REF), Hemidrato $\beta$ e FGAs. ....	186
Figura 78 – Relação entre o período de calcinação e a formação da anidrita .....	187
Figura 79 – Morfologia dos sulfatos de cálcio: fosfogesso (FG REF), Hemidrato $\beta$ e FGA obtida nas temperaturas de 350°/4h, 450°/4h, 550°/4h e 650°/4h. ....	188
Figura 80 – pH do extrato solubilizado após período de 7 dias de repouso.....	190
Figura 81 – Solubilidade (g/l) dos sulfatos de cálcio nos período 0 e 3 dias .....	192
Figura 82 – Solubilidade (g/l) dos sulfatos de cálcio nos período 11 e 18 dias .....	193
Figura 83 – Solubilidade (g/l) dos sulfatos de cálcio nos período 26 e 62 dias .....	194
Figura 84 – Cálcio dissolvido ao longo do tempo pelo a) Hemidrato Beta e b) FGA(650°C/4h) .....	196
Figura 85 – Influência da temperatura de calcinação na liberação de cálcio.....	197

Figura 86 – Condutividade elétrica acumulada (CE) em função da relação $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ .....	199
Figura 87 – Diagrama ternário dos sistemas estudados.....	205
Figura 88 – Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 1 dia de cura .....	208
Figura 89 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 7 dias de cura .....	208
Figura 90 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 28 dias de cura .....	209
Figura 91 - Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de sulfato de cálcio em função do período de calcinação por 2 horas e 4 horas. Dosagem 60/25/15 .....	210
Figura 92 – Tração na flexão do sistema ternário com predomínio de cimento Portland. (n = 2) .....	212
Figura 93 - Resistência à compressão do sistema ternário com predomínio de cimento Portland (n = 4) .....	212
Figura 94 - Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland. Dosagem 17/25/58. ....	213
Figura 95 – Influência da temperatura de calcinação na resistência à compressão (n = 6) nos sistemas binários .....	215
Figura 96 – Influência da temperatura de calcinação no espalhamento .....	216
Figura 97 – Influência do tipo de superplastificante no espalhamento das argamassas autonivelantes .....	217
Figura 98 – Ponto de saturação do aditivo superplastificante nas argamassas autonivelantes produzidas com FGAs calcinadas por 2 horas.....	218
Figura 99– Ponto de saturação do aditivo superplastificante nas argamassas autonivelantes produzidas com FGAs calcinadas por 4 horas.....	218

Figura 100 – Teor de saturação do aditivo na dosagem ternária com predomínio de cimento Portland.....	219
Figura 101 – Teor de saturação do aditivo na dosagem binária com predomínio de sulfato de cálcio .....	220
Figura 102 – Quantidade de calor gerado (Qi) ao longo tempo em pastas ternárias com Hemidrato Beta .....	222
Figura 103 – Quantidade do calor total gerado em pastas ternárias com Hemidrato Beta.....	223
Figura 104 – Manutenção do espalhamento ao longo de 180 minutos com os retardadores ácido cítrico e gluconato de sódio.....	224
Figura 105 – Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias: FG REF, Hemidrato Beta ao longo do tempo .....	226
Figura 106 – Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias: FGA(350°C/4h, FGA (450°C/4h) ao longo do tempo .....	227
Figura 107 – Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias: FGA(550°C/4h, FGA (650°C/4h) ao longo do tempo .....	228
Figura 108 – Manutenção do espalhamento ao longo de 180 minutos pelas argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland.....	229
Figura 109 - Manutenção do espalhamento ao longo de 180 minutos pelas argamassas autonivelantes binárias com predomínio de sulfato de cálcio .....	230
Figura 110 - Absorção de água ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio. FGAs produzidas com período de calcinação de 2 horas. ....	232
Figura 111 – Absorção de água ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio. FGAs produzidas com período de calcinação de 4 horas. ....	232
Figura 112 – Argamassas autonivelantes após ensaio de degradação.	235
Figura 113 – Absorção de água ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland .....	238



Figura 114 - Absorção de água ao longo do tempo nos sistemas binários com predomínio de sulfato de cálcio.....	239
Figura 115 – Aspecto da amostra FG REF produzida com sistema binário após ensaio de imersão em água .....	240
Figura 116 - Difração de raios-X das argamassas autonivelantes com 28 dias de cura. E=Etringita, G=Gipsita, A=Anidrita e Q=Quartzo. ....	242
Figura 117 – Imagens do microscópio eletrônico de varredura nos sistemas ternários a base de sulfato de cálcio aos 28 dias .....	244
Figura 118 – Fissuração nas argamassas produzidas com dosagens predominantes de cimento Portland .....	246
Figura 119 – Fissuração em pastas produzidas com relações crescentes sulfato de cálcio/cimento Portland .....	248
Figura 120 – Fissuração nas pastas (relação 0,30) produzidas com Hemidrato Beta a) com CP II-F b) com CP V – ARI.....	251
Figura 121 – Fissuração nas pastas (relação 0,30) produzidas com FGA(350°C/4h) a) com CP II-F b) com CP V – ARI.....	251
Figura 122 – Fissuração nas pastas (relação 0,30) produzidas com FGA(650°C/4h) a) com CP II-F b) com CP V – ARI.....	251
Figura 123 – Aumento de volume verificado visualmente entre pastas (relação 0,65) produzidas com FGA(550°/4h) e Hemidrato Beta de CP II-F.....	252
Figura 124 – Hemidrato Beta - Relação Sulfato de cálcio/Cimento Portland = 0,65. Amostra com predomínio de CP V. a) Etringita expansiva b) Análise química qualitativa realizada no local da imagem.....	253
Figura 125 – FGA(550°C/4h) - Relação Sulfato de cálcio/Cimento Portland = 0,65. a) CP V. b) CP II-F.....	254
Figura 126 – Relação Sulfato de Cálcio/Cimento Portland igual a 0,30. Amostras produzidas com CP V ARI. a) Hemidrato Beta b) FGA 550°C/4h. ....	255

Figura 127 – Difractogramas das pastas (0,30) produzidas com CP V ARI e FGAs. Idade de cura: 1 dia.....	256
Figura 128 – Resistência à compressão em função dos diferentes tipos de sulfato de cálcio .....	258
Figura 129 – Temperatura (T) e variação de temperatura ( $\Delta T$ ) ao longo do tempo para o cimento Portland e Cimento Aluminoso .....	263
Figura 130 – Calor gerado ( $Q_i$ ), Taxa de calor gerado ( $\Delta Q_i$ ) e Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) em pasta de cimento Portland .....	263
Figura 131 - Calor gerado ( $Q_i$ ), Taxa de calor gerado ( $\Delta Q_i$ ) e Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) em pasta de cimento Aluminoso .....	264
Figura 132 - Variação de temperatura ( $\Delta T$ ) ao longo do tempo para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland: Hemidrato Beta e FGA(550°C/4h) .....	265
Figura 133 – Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) ao longo do tempo para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland: Hemidrato Beta e FGA(550°C/4h) .....	266
Figura 134 – Taxa do calor gerado ao longo do tempo (J/g/h) para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland: Hemidrato Beta e FGA(550°C/4h) .....	267
Figura 135 – Variação da temperatura ao longo do tempo dos sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio .....	269
Figura 136 – Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) ao longo do tempo para pastas do sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio .....	270
Figura 137 - Taxa do calor gerado ao longo do tempo (J/g/h) para pastas do sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio .....	271
Figura 138 - Variação da temperatura ao longo do tempo do sistema ternário com predomínio de cimento Portland.....	272
Figura 139 – Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) ao longo do tempo para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland.....	273
Figura 140 - Taxa do calor gerado ao longo do tempo (J/g/h) para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland.....	274

Figura 141 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo. Idade de cura: 1 dia. ....	277
Figura 142 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo. Idade de cura: 28 dias.....	278
Figura 143 - Volume de líquido absorvido por área da seção transversal em função da raiz do tempo. Idade de cura: 28 dias. ....	278
Figura 144 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo. Idade de cura: 1 dia. ....	279
Figura 145 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo. Idade de cura: 28 dias.....	280
Figura 146 - Volume de líquido absorvido por área da seção transversal em função da raiz do tempo. Idade de cura: 28 dias. ....	280
Figura 147 – Influência do tipo de sistema aglomerante no volume de líquido absorvido durante 4320 minutos.....	281
Figura 148 – Influência da temperatura de calcinação no volume de água absorvido (W) e na sorptividade .....	282
Figura 149 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo na dosagem binária. Idade de cura: 1 dia. ....	283
Figura 150 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo na dosagem binária. Idade de cura: 28 dias.....	283
Figura 151 - Volume de líquido absorvido por área da seção transversal em função da raiz do tempo na dosagem binária. Idade de cura: 28 dias. ....	284
Figura 152 – Relação entre o percentual de cimento Portland no sistema aglomerante e a sorptividade.....	285
Figura 153 - Curva para determinação dos coeficientes A, B e C do modelo GAB. Sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio. ....	287
Figura 154- Ajuste dos dados experimentais ao modelo de GAB para as argamassas autonivelantes com predomínio de Sulfato de cálcio .....	289

Figura 155 – Influência do tipo de sulfato de cálcio no conteúdo de umidade adsorvido.....	289
Figura 156 - Curva para determinação dos coeficientes A, B e C do modelo GAB. Sistema ternário com predomínio de cimento Portland.....	291
Figura 157 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de GAB para as argamassas autonivelantes com predomínio de cimento Portland. ....	292
Figura 158 - Curva para determinação dos coeficientes A, B e C do modelo GAB. Sistema binário com predomínio de Sulfato de Cálcio.....	294
Figura 159 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de GAB para as argamassas autonivelantes binárias com predomínio de Sulfato de Cálcio.....	295
Figura 160 – Influência do percentual de cimento Portland no conteúdo de umidade mássico (W).....	296
Figura 161 – Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: FG REF.....	297
Figura 162 – Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: Hemidrato Beta.....	297
Figura 163 – Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(350°C/4h) .....	298
Figura 164 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(450°C/4h) .....	298
Figura 165 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(550°C/4h) .....	299
Figura 166 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(650°C/4h) .....	299
Figura 167 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FG REF .....	301

Figura 168 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: Hemidrato Beta.....	302
Figura 169 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FGA(350°C/4h).....	302
Figura 170 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FGA(450°C/4h).....	303
Figura 171 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FGA(550°C/4h).....	303
Figura 172 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FGA(650°C/4h).....	304
Figura 173 – Relação entre a morfologia da etringita formada e a expansão.....	305
Figura 174 – a) Aparato para leitura da retração com argamassa autonivelante no estado fresco e b) placa obtida ao término do ensaio .....	307
Figura 175 – Localização dos LVDTs para medição do empenamento na placa 33 x 33 x 3cm .....	307
Figura 176 – Empenamento médio, mínimo e máximo medido nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio a) FG REF e b) Hemidrato $\beta$ .....	309
Figura 177 – Empenamento médio, mínimo e máximo medido nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio a) FGA(550°C/4h) e b) FGA(650°C/4h)...	310
Figura 178 - Empenamento médio, mínimo e máximo medido nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland a) FG REF e b) Hemidrato $\beta$ .....	312
Figura 179 - Empenamento médio, mínimo e máximo medido nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland a) FGA(550°C/4h) e b) FGA(650°C/4h)..	313
Figura 180 - Influência do teor de cimento Portland no empenamento (mm).....	314

Figura 181 – Variação da massa (g) dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio .....	315
Figura 182 - Variação da massa (g) dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland.....	315
Figura 183 – Influência da temperatura de calcinação no empenamento (mm) e na variação de massa (g) .....	316
Figura 184 – Taxa de exsudação dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FG REF e Hemidrato Beta.....	317
Figura 185 - Taxa de exsudação dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h).....	318
Figura 186 – Taxa de exsudação dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland: FG REF e Hemidrato Beta.....	319
Figura 187 - Taxa de exsudação dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland: FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h).....	320
Figura 188 - Retração média dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio .....	321
Figura 189 – Retração média dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland .....	322
Figura 190 –Lixiviação acumulada do Ca em função da raiz do tempo para os sistemas ternários de Sulfato de cálcio.....	325
Figura 191 –Lixiviação acumulada do Ca em função da raiz do tempo para os sistemas ternários de cimento Portland.....	326
Figura 192 - Lixiviação acumulada do Fe em função da raiz do tempo para os sistemas ternários de Sulfato de cálcio.....	326
Figura 193 –Lixiviação acumulada do Fe em função da raiz do tempo para os sistemas ternários de cimento Portland.....	327
Figura 194 - Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FG REF e Hemidrato Beta.....	328

Figura 195– Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(350°C/4h) e FGA(450°C/4h).....	329
Figura 196– Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h).....	330
Figura 197 – Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de CP V: FG REF e Hemidrato Beta	331
Figura 198 – Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de CP V: FGA(350°C/4h) e FGA(450°C/4h).....	332
Figura 199 – Ei acumulado e pH ao longo do tempo no sistema ternário com predomínio de CP V: FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h) .	333
Figura 200 – Condutividade elétrica ao longo do tempo. Ternário predomínio de sulfato de cálcio .....	334
Figura 201 – Condutividade elétrica ao longo do tempo. Ternário predomínio de cimento Portland .....	334
Figura 202 – Tanques utilizados no ensaio .....	336
Figura 203 – Imagem superior dos tanques aos 4 dias.....	337
Figura 204 – Imagem superior dos tanques aos 36 dias.....	338
Figura 205 – pH e condutividade elétrica do extrato lixiviado .....	340
Figura 206 – Influência dos ativadores $K_2SO_4$ e cal hidratada na resistência à compressão ( $n = 6$ ) .....	365
Figura 207 - Influência dos ativadores $K_2SO_4$ e cal hidratada no espalhamento.....	365
Figura 208 – Influência do tipo de cimento na resistência à compressão. Dosagem 75/25 ( $n=6$ ).....	367
Figura 209 – Influência do tipo de cimento no espalhamento. Dosagem: 75/25.....	367

Figura 210 – Influência da dosagem em cimento Aluminoso na resistência à compressão. Dosagem 70/30.....	369
Figura 211 – Influência da dosagem em cimento Aluminoso no espalhamento. Dosagem 70/30 .....	370
Figura 212 – Influência da temperatura de calcinação na resistência à compressão (n = 6).....	372
Figura 213 – Influência da temperatura de calcinação no espalhamento .....	372
Figura 214 – Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 1 dia de cura.....	376
Figura 215 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 7 dias de cura .....	376
Figura 216 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 28 dias de cura .....	377
Figura 217 - Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de sulfato de cálcio em função do período de calcinação por 2 horas e 4 horas. Dosagem 60/25/15 .....	378
Figura 218 – Imagens do espalhamento das argamassas autonivelantes Hemidrato $\beta$ , FG REF e FGA(450°C/4h).....	379
Figura 219 – Tração na flexão do sistema ternário com predomínio de cimento Portland. (n = 2) .....	381
Figura 220 - Resistência à compressão do sistema ternário com predomínio de cimento Portland (n = 4) .....	382
Figura 221 - Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland. Dosagem 17/25/58.....	382
Figura 222 – Influência do teor de cimento Portland na resistência à compressão aos 28 dias.....	383
Figura 223 – Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FG REF com predomínio de sulfato de cálcio.....	384
Figura 224 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa Hemidrato $\beta$ com predomínio de sulfato de cálcio .....	384



Figura 225 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FGA(550°C/4h) com predomínio de sulfato de cálcio.....	385
Figura 226 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FGA(650°C/4h) com predomínio de sulfato de cálcio.....	385
Figura 227 – Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FG REF com predomínio de cimento Portland .....	386
Figura 228 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa Hemidrato $\beta$ com predomínio de cimento Portland .....	386
Figura 229 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FGA(550°C/4h) com predomínio de cimento Portland .....	387
Figura 230 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FGA(650°C/4h) com predomínio de cimento Portland .....	387

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Períodos a serem respeitados antes da colocação de revestimento.....	51
Tabela 2 – Substâncias químicas utilizadas como retardantes em cimento aluminoso.....	64
Tabela 3 – Categorias dos ensaios para medida das propriedades reológicas e principal parâmetro mensurado .....	70
Tabela 4 – Parâmetros distintos entre o hemidrato $\alpha$ e $\beta$ (KURYATNYK, 2007).....	78
Tabela 5 – Sistema cristalino dos sulfatos de cálcio .....	80
Tabela 6 – Concentração média (Bq/kg) de $^{226}\text{Ra}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Po}$ e isótopos de urânio e tório em fosfogesso e sua rocha fosfática de origem obtida por espectometria gama .....	89
Tabela 7 – Concentração radioativa do fosfogesso e gesso de construção obtida por espectometria gama .....	90
Tabela 8 – Misturas com fosfogesso estudadas por Degirmenci (2008).....	96
Tabela 9 – Absorção de água do fosfogesso utilizado em cada mistura (DEGIRMENCI, 2008).....	96
Tabela 10 – Tempos de início de pega e resistência à compressão das amostras de fosfoanidrita em função de distintos ativadores (SINGH e GARG, 2000).....	100
Tabela 11 - Composição química do fosfogesso sem beneficiamento e após beneficiamento .....	102
Tabela 12 – Propriedades físicas do hemidrato $\alpha$ produzido com fosfogesso .....	105
Tabela 13 – Tipos de cimento aluminoso .....	112
Tabela 14 – Início e fim de pega em sistemas etringíticos.....	120
Tabela 15 - Materiais utilizados na produção das argamassas autonivelantes A2, E, D (%) .....	121

Tabela 16 – Início e fim de pega em sistemas etringíticos .....	121
Tabela 17 – Sitemas ternários com cinza volante .....	122
Tabela 18 – Deslocamento vertical em função do diâmetro do agregado .....	128
Tabela 19 – Porporcionamento dos materiais utilizados na argamassa autonivelante .....	129
Tabela 20 – Proporcionamento dos materiais utilizados nas argamassas autonivelantes à base de cimento Portland e cimento Sulfoaluminoso ( $\text{Kg/m}^3$ ) .....	130
Tabela 21 – Categorias dos parâmetros que influenciam o <i>curling</i> ....	133
Tabela 22 - Sulfatos de cálcio estudados e denominação adotada .....	147
Tabela 23 – Análise química dos cimentos (%) .....	149
Tabela 24 – Características do cimento aluminoso segundo fabricante .....	149
Tabela 25 – Perda ao fogo, resíduo insolúvel e tempos de pega dos cimentos Portland CPII-F 32 e CP V ARI segundo laudo do fabricante .....	149
Tabela 26 – Calor específico ( $c_i$ ) considerado para os materiais estudados (ANDRADE, 2008; MANZELLO <i>et al.</i> , 2008; PERIUS, 2009 ) .....	167
Tabela 27 – Propriedades físicas do FG REF, Hemidrato $\beta$ e Fosfoanidrita (FGA) .....	180
Tabela 28 – Análise química do fosfogesso seco (FG REF), Hemidrato $\beta$ e Fosfoanidrita (FGA) (%) .....	181
Tabela 29 – Resultados da granulometria a laser: D10 e D50 .....	181
Tabela 30 – Intensidades do principais picos da formação da anidrita a partir da calcinação do fosfogesso .....	187
Tabela 31 – Resultados da solubilização do sulfato de cálcio (mg/L) .	190
Tabela 32 – Solubilidade do sulfato de cálcio .....	197

Tabela 33 – Valores de pH medidos ao longo do ensaio de solubilidade para FG REF, Hemidrato Beta e FGA(350°C/4h).....	201
Tabela 34 - Valores de pH medidos ao longo do ensaio de solubilidade para FGA(450°C/4h), FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h).....	202
Tabela 35 – Proporcionamento dos materiais utilizados na dosagem ternária com predomínio de sulfato de cálcio (g).....	206
Tabela 36 – Resultados da tração na flexão (MPa) (n = 3).....	207
Tabela 37 – Proporcionamento dos materiais utilizados na dosagem ternária com predomínio de cimento Portland (g) .....	211
Tabela 38 – Proporcionamento dos materiais utilizados no sistema binário com predomínio sulfato de cálcio (g).....	214
Tabela 39 – Valores de tração na flexão (MPa) (n = 3).....	215
Tabela 40 – Tempo de escoamento das argamassas autonivelantes no Funil V .....	221
Tabela 41 – Influência do retardador ácido cítrico na resistência à compressão (MPa) .....	229
Tabela 42 - Taxa de degradação das argamassas autonivelantes com predomínio de sulfato de cálcio – FGAs calcinadas por 2 e 4 horas .....	234
Tabela 43 – Taxa de degradação dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland .....	238
Tabela 44 - Taxa de degradação ( <i>k</i> ) dos sistemas binários à base de sulfato de cálcio .....	239
Tabela 45 – Intensidades dos principais picos de etringita nas argamassas 450°C/4h, 550°C/4h e 650°C/4h.....	242
Tabela 46 – Materiais utilizados nos sistemas ternários que apresentaram fissuração .....	246
Tabela 47 – Verificação da relação Sulfato/Cimento Portland nos estudos com sistemas ternários com predomínio de Cimento Portland.....	247

Tabela 48 – Proporcionamento dos materiais para a produção de pastas em diferentes relações sulfato de cálcio/cimento Portland.....	247
Tabela 49 – Proporcionamento dos materiais para a produção de pastas em diferentes relações sulfato de cálcio/cimento Portland (g)...	249
Tabela 50 – Resumo da avaliação visual da fissuração em pastas com relação sulfato/cimento Portland = 0,65 e 0,30. Pastas curadas ao ar. ....	250
Tabela 51 – Principais intensidades dos picos de etringita em 2 $\theta$ : 9,13; 15,78; 22,88; 41,47.....	256
Tabela 52 – Proporcionamento dos materiais para a produção de pastas em diferentes relações sulfato de cálcio/cimento Portland (g)...	259
Tabela 53 – Massa total de produto (etringita) formado a partir da reação (g).....	262
Tabela 54 – Proporcionamento de materiais utilizados na produção das pastas para estudo do calor (g) .....	268
Tabela 55 – Tempo de pega das pastas ternárias com predomínio de sulfato de cálcio.....	275
Tabela 56 – Tempo de pega das pastas ternárias com predomínio de cimento Portland .....	276
Tabela 57 – Tempo de pega das pastas binárias com predomínio de sulfato de cálcio.....	276
Tabela 58 – Equações das retas para obtenção da sorptividade dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio .....	279
Tabela 59 – Equações das retas para obtenção da sorptividade das argamassas autonivelantes com predomínio de cimento Portland .....	281
Tabela 60 – Equações das retas para obtenção da sorptividade das argamassas autonivelantes binárias .....	284
Tabela 61 – Conteúdo de umidade mássico em função da umidade relativa. Sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio	287
Tabela 62 – Síntese dos coeficientes A, B e C obtidos .....	288

Tabela 63 - Conteúdo de umidade mássico em função da umidade relativa. Sistema ternário com predomínio de cimento Portland	290
Tabela 64 – Síntese dos coeficientes A, B e C obtidos .....	290
Tabela 65 - Conteúdo de umidade mássico em função da umidade relativa. Sistema binário com predomínio de Sulfato de Cálcio	293
Tabela 66 – Síntese dos coeficientes A, B e C obtidos .....	293
Tabela 67 – Retração sistema ternário à base de sulfato de cálcio (mm/m) .....	300
Tabela 68 – Retração do sistema ternário à base de cimento Portland (mm/m) .....	301
Tabela 69 – Variação de massa dos prismas em 1 dias, 7 e 28 dias (g) .....	306
Tabela 70 – Empenamento medido nos cantos da placa ao final do ensaio (mm) nas argamassas ternárias de sulfato de cálcio .....	308
Tabela 71 – Empenamento medido nos cantos da placa ao final do ensaio (mm) com as argamassas autonivelantes à base de cimento Portland.....	311
Tabela 72 - Lixiviação do Ca e Fe nos sistemas ternários de Sulfato de cálcio ao longo das 7 extrações realizadas durante o ensaio (mg/L) .....	323
Tabela 73 - Lixiviação do Ca e Fe nos sistemas ternários de cimento Portland (mg/L).....	324
Tabela 74 – Elementos lixiviados das argamassas autonivelantes com predomínio de cimento Portland com idade de 1 dia.....	340
Tabela 75 – Valores de condutibilidade elétrica medidos ao longo do ensaio de solubilidade .....	361
Tabela 76 – Proporcionamento dos materiais nos sistemas binários (g) .....	364
Tabela 77 – Valores de resistência à tração na flexão (MPa) (n = 3)..	364
Tabela 78 – Proporcionamento dos materiais (g).....	366

Tabela 79 – Tração na flexão (MPa) (n = 3) .....	366
Tabela 80 – Proporcionamento em massa dos materiais utilizados (g).....	368
Tabela 81 – Valores de tração na flexão (MPa) (n = 3) .....	369
Tabela 82 – Materiais utilizados nas argamassas autonivelantes (g) ..	371
Tabela 83 – Valores de tração na flexão (MPa) (n = 3) .....	371
Tabela 84 – Proporcionamento dos materiais utilizados na dosagem ternária com predomínio de sulfato de cálcio (g).....	374
Tabela 85 – Resultados da tração na flexão (MPa) (n = 3) .....	375
Tabela 86 – Proporcionamento dos materiais utilizados na dosagem ternária com predomínio de cimento Portland (g).....	380

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Da notação química do cimento:

C = CaO

A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

H = H<sub>2</sub>O

S = SiO<sub>2</sub>

$\bar{S}$  = SO<sub>3</sub>

AFt - Etringita

ATD/TG – Análise térmica diferencial acoplada de análise termogravimétrica

CA – Aluminato de cálcio

C<sub>3</sub>A – Aluminato tricálcio

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

C<sub>3</sub>S – Silicato tricálcico

C<sub>2</sub>S – Silicato dicálcico

C<sub>4</sub>AF – Ferro aluminato de cálcio (ferrita)

CH – Hidróxido de cálcio (calcita)

CAC - *Calcium Aluminate Cements* – Cimento aluminoso

CAH-CSH - Sistemas com predomínio de cimento Portland

CP – Cimento Portland

Cs – Capacidade térmica da amostra

CSA – Cimento sulfoaluminoso

CSTB - *Centre Scientifique et Technique du Bâtiment*

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – Difração de raios-X

EDX – Espectrometria de raios-X por Energia Dispersiva

Ei - lixiviação do elemento por unidade de área no período i

FGA – Fosfoanidrita

HEC – Hidroxietil celulose

k – Taxa de degradação pela ação da água

LVDT - *Linear variable differential transformer*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MSFC – Melamina

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

NSFC - Formaldeído-sulfonatos de naftaleno

PCE - Policarboxilatos-poliéteres

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

Q<sub>max</sub> – Calor total gerado



$Q_i$  – Taxa de calor gerado

UR – Umidade relativa

VMA - *Viscosity modify admixture*

W – Conteúdo mássico da fase adsorvida

$\Delta T_i$  – Variação de temperatura

## RESUMO

A argamassa autonivelante é um material de baixa viscosidade constituído por aglomerante, areia, água e aditivos. Sua principal característica é a elevada fluidez, visto que apresenta grande habilidade de espalhamento e nivelamento. Existem dois tipos de argamassas autonivelantes: à base de sulfato de cálcio (normalmente anidrita) e à base de cimento (Portland ou Sulfoaluminoso). Àquelas de sulfato de cálcio possuem rápido endurecimento, sem retração acentuada e pouca fissuração, contudo, podem ser sensíveis à umidade. Uma maneira de melhorar essa característica se dá mediante a utilização do cimento aluminoso. O uso deste tipo de cimento, que é rico em alumina, ocorre normalmente em sistemas ternários de cimento aluminoso, sulfato de cálcio e cimento Portland. Esses sistemas ternários são designados etringíticos e esta denominação está relacionada ao principal produto hidratado que é a etringita ( $C_3A.3CS.H_{32}$ ). O fosfogesso, ou gesso químico, pode ser uma fonte de sulfato de cálcio para as argamassas autonivelantes. Pode-se obter a forma de sulfato de cálcio denominada anidrita a partir de seu tratamento térmico. Deste modo, com base na calcinação do fosfogesso nas temperaturas de 350°, 450°, 550° e 650° foi produzida uma anidrita sintética, chamada de fosfoanidrita (FGA). FGA, fosfogesso seco (FG REF) e Hemidrato Beta foram os tipos de sulfatos de cálcio utilizados para a produção de argamassas autonivelantes em sistemas ternários e binários. Os sulfatos de cálcio foram caracterizados por granulometria a laser, ATD/TG, DRX, MEV, solubilização e solubilidade. A caracterização permitiu detectar a obtenção da anidrita II, que é uma forma pouco solúvel. As argamassas autonivelantes foram avaliadas quanto à resistência mecânica, espalhamento e sua manutenção, tempo de escoamento mediante o funil-V, tempo de pega, calorimetria e degradação em água por ciclos de imersão e imersão-secagem. Por meio do estudo dos cristais formados e sua morfologia, por DRX e MEV, identificou-se a influência do tipo de sulfato de cálcio usado e também do sistema aglomerante em propriedades de absorção de água por capilaridade, isotermas de adsorção, estabilidade dimensional e compatibilidade ambiental. Os resultados mostraram que, tanto o período quanto a temperatura de calcinação do fosfogesso, são fundamentais para o melhor desempenho de argamassas autonivelantes, entretanto, o sistema de aglomerantes mostrou-se, igualmente, ser um fator determinante. Conseguiu-se produzir um sistema etringítico a partir do uso de FGA em argamassas

autonivelantes e constatou-se que estas argamassas, quando elaboradas com FGA calcinada por período de 4 horas em temperatura superior a 450°C, são resistentes da degradação em água. A morfologia da etringita é extremamente influente na estabilidade dimensional dos materiais, pois se detectou a etringita massiva que causa fissuração e expansão no estado endurecido.

Palavras-chave: Fosfogesso. Cimento aluminoso. Anidrita. Etringita.

## ABSTRACT

The self-leveling underlayment is a material of low viscosity consisting of binder, sand, water and additives. Its main feature is the high fluidity, since it has great ability to spread and level itself. There are two types of self-leveling underlayments: based on calcium sulfate (anhydrite usually) and based on cement (Portland or Sulfoaluminate). Those of calcium sulfate have rapid hardening, without pronounced shrinkage and little cracking, however, may be sensitive to moisture. For improving this characteristic the calcium aluminate cement is typically used. The use of this type of cement, which is rich in alumina, normally occurs in ternary systems of calcium aluminate cement, calcium sulfate and Portland cement. These blends are called ettringite systems and this name is related to the main hydrated product which is the ettringite ( $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$ ). The phosphogypsum or chemical gypsum, can be a source of calcium sulfate for the production of self-leveling underlayments. The anhydrite can be obtained from heat treatment. Thus, based on phosphogypsum calcining at temperatures of 350°, 450°, 550° and 650° it was produced a synthetic anhydrite, called phosphoanhydrite (FGA). FGA, phosphogypsum dried (FG REF) and beta hemihydrate were the types of calcium sulphates used for the production of self-leveling underlayments in binary and ternary systems. The calcium sulphates were characterized by laser granulometry, DTA/TG, XRD, SEM, solubility and solubilization. The characterization made possible to detect the obtention of the anhydrite II, which is a slightly soluble form. The self-leveling underlayments were evaluated for mechanical strength, consistency and its maintenance, flow time with the funnel-V, setting time, calorimetry and degradation in water by cycles of immersion and immersion-drying. Through the study of crystals formed and their morphology, by XRD and SEM, it was found the influence of the type of calcium sulfate used and also of the binder system in properties like water absorption by capillary, adsorption isotherms, dimensional stability and compatibility environment. The results showed that both the period and the calcination temperature of phosphogypsum are key to the improved performance of self-leveling underlayments, however, the binder system proved to be a determinative factor as well. It was possible to produce an ettringite system from the use of FGA in self-leveling underlayments and it was found that these mortars prepared with FGA when calcined for 4 hours at temperature above 450°C are resistant to water degradation. The

morphology of ettringite is extremely influential in the dimensional stability of materials because the massive ettringite that causes expansion and cracking in the hardened state was detected.

Keywords: Phosphogypsum. Calcium aluminate cement. Anhydrite. Ettringite.



## 1 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de novos materiais para a indústria da construção é um fator motivador para a introdução de pesquisas com esse enfoque. A argamassa autonivelante é um material de baixa viscosidade constituído por aglomerante, areia, água e aditivos. Sua principal característica é a elevada fluidez e grande capacidade de espalhamento e nivelamento sem necessidade de vibração. Esse material pode ser utilizado tanto em novas construções quanto em obras de manutenção, ampliação e recuperação. As argamassas autonivelantes são, ainda, pouco difundidas no Brasil, entretanto, na Europa, tem aplicação corrente nas construções, sendo produzidas por várias indústrias (Lafarge, Belitex, Agilia Sols, Anhysol, Duoflow, entre outras). As argamassas autonivelantes são preparadas em central dosadora e levadas ao canteiro de obras em caminhão betoneira.

Na França, as argamassas autonivelantes, chamadas de *chapes liquides*, são produtos considerados como de inovação tecnológica, pois não são regidas por norma específica, mas possuem aviso técnico emitido mediante comissão designada pelo *Centre Scientifique et Technique du Bâtiment* – CSTB.

Existem dois tipos de argamassas autonivelantes: as de cimento e as de sulfato de cálcio. As primeiras, ditas tradicionais, são insensíveis à água, contudo, apresentam como desvantagem a retração e consequente fissuração. Já as argamassas autonivelantes de sulfato de cálcio devem ser utilizadas em ambientes internos, haja vista que são sensíveis à água, se solubilizando e podendo absorver umidade. E, ainda, estudos (MURAT e FOUCAULT, 1977) apontam que, conforme o tipo de sulfato de cálcio utilizado, essa solubilidade mostra-se bastante variável. Essa é uma das limitações desse tipo de argamassa autonivelante, normalmente colocada como restrição nos avisos técnicos das empresas que a produzem. Todavia, as argamassas autonivelantes de sulfato de cálcio apresentam vantagens como: estabilidade dimensional, menor espessura em torno de 3 cm contra 5 cm da argamassa autonivelante de cimento, peso reduzido, permite a circulação de pedestres após 24 horas da aplicação contra 3 dias da tradicional de cimento e tem resistência mecânica elevada, sendo superior a 20 MPa a resistência à compressão aos 28 dias.

Uma forma de melhorar essa característica de sensibilidade à água dá-se mediante a utilização do cimento aluminoso. O uso de cimento aluminoso em argamassas autonivelantes, em geral, não ocorre

sozinho, estando associado à utilização do sulfato de cálcio e, em alguns casos, em sistemas ternários de cimento aluminoso, sulfato de cálcio e cimento Portland (KIGHELMAN, 2007; LAMBERET, 2005). Esses sistemas são denominados etringíticos e esta designação está relacionada ao principal produto de hidratação formado que é a etringita ( $C_3A.3CS.H_{32}$ ). O uso do cimento aluminoso, em comparação aos sistemas ricos em cimento Portland, melhora propriedades, tais como: pega rápida, resistência mecânica em baixas idades, rápida secagem e compensação à retração (EMOTO e BIER, 2007).

A etringita, que é um hidrato volumoso, normalmente com cristais no formato de longas agulhas, pode beneficiar misturas, compensando a retração. O efeito expansivo da formação da etringita a partir da adição de sulfatos de cálcio e materiais ricos em fases como CA,  $C_4A_3S$  ou  $C_3A$  tem sido utilizado para compensar a retração em materiais com predomínio de cimento Portland (EVJU e HANSEN, 2001).

Atribui-se que a insensibilização à água por parte dos sulfatos de cálcio é assegurada pela formação da etringita (KURYATNYK, 2007) e beneficiada pela pega rápida do cimento aluminoso. O cimento Portland possui uma menor quantidade de monoaluminato de cálcio (CA) em sua composição química, resultando em uma menor quantidade de etringita formada a partir de sua hidratação quando comparado ao cimento aluminoso, onde este é o principal constituinte (KIGHELMAN, 2007).

O sulfato de cálcio existe sob três formas principais, conforme a temperatura de calcinação: di-hidrato ( $CaSO_4.2H_2O$ ), hemidrato ou gesso de Paris ( $CaSO_4.1/2H_2O$ ) e anidrita ( $CaSO_4$ ). A anidrita é a forma de sulfato de cálcio mais comumente utilizada em argamassas autonivelantes (Aviso técnico Lafarge®). Contudo, dependendo da temperatura em que é produzida, a anidrita pode apresentar baixa reatividade, podendo levar vários dias para se hidratar (JOHN e CINCOTTO, 2007). Uma maneira de acelerar sua hidratação se dá com o emprego de ativadores que aumentam sua taxa de dissolução, atuando como pontos de nucleação e favorecendo a formação do di-hidrato ( $CaSO_4.2H_2O$ ), este que é o produto responsável pela resistência da anidrita quando hidratada (SINGH e GARG, 1995).

A anidrita existe sob diferentes formas, segundo a temperatura de calcinação em que é produzida: anidrita III, anidrita II e anidrita I. Essas anidritas possuem distintos sistemas cristalinos resultando em características específicas a cada uma delas. A anidrita III é solúvel, altamente reativa e ávida por água. A anidrita II é pouco solúvel em



água, sendo esta uma propriedade interessante quando se tem como meta produzir um material de construção pouco solúvel em água. Já a anidrita I é obtida em temperatura de calcinação próxima a 1000°C, sendo conhecida pelo termo calcinada à morte, visto que se torna um material inerte.

Além disso, o tipo de sulfato de cálcio empregado exerce influência sobre a expansão ou retração em argamassas autonivelantes. O hemidrato Beta possui características expansivas, bem como o di-hidrato, todavia este em menor escala. A anidrita, geralmente, apresenta retração, sem ou com pouca expansão (ONISHI e BIER, 2010).

O cristal formado com base no desenvolvimento da hidratação tem relação com o tipo de sulfato de cálcio utilizado na mistura e exerce forte influência na expansão. A formação de uma forma de etringita, chamada de massiva, é relacionada à expansão e fissuração em sistemas com Hemidrato Beta (TOSUN e BARADAN, 2010). A anidrita forma a etringita não expansiva, tendo o formato típico de longas e finas agulhas (EVJU e HANSEN, 2005). De acordo com Cohen (1983), a expansão normalmente é atribuída à teoria de crescimento dos cristais. Esta sugere que a etringita cresce em torno do grão de cimento originando uma pressão de cristalização que leva à expansão. Esse comportamento ocorre quando os cristais interagem uns com os outros (EVJU e HANSEN, 2005). Apesar de alguns trabalhos desenvolvidos relatarem sobre a formação e expansão da etringita, esse comportamento ainda não é totalmente compreendido.

Uma fonte de sulfato de cálcio para o incremento de argamassas autonivelantes é o fosfogesso. O fosfogesso, ou gesso químico, é um subproduto gerado com base na produção do ácido fosfórico ( $P_2O_5$ ), empregado na correção de solos agrícolas. É um material com características bem semelhantes à gipsita natural, sendo utilizado em muitos casos como substituto. A constituição química do fosfogesso é, principalmente, de sulfato de cálcio di-hidrato ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), contendo algumas impurezas. As impurezas presentes podem ser minimizadas por algumas formas de tratamento, sendo exemplos a lavagem e o tratamento térmico (SMAD *et al.*, 1999; DEGIRMENCI, 2008; GARG *et al.*, 2009). É possível obter a forma de sulfato de cálcio, chamada de anidrita, a partir do tratamento térmico do fosfogesso, como mostrou o estudo de Singh e Garg (2000).

Diante do exposto, a argamassa autonivelante é um material inovador que pode viabilizar a valorização de fontes de sulfato de cálcio, provenientes de subprodutos industriais, tal como o fosfogesso, objeto

de estudo de algumas pesquisas (SINGH e GARG, 1996; SINGH, 2000; LUZ, 2005; SHEN *et al.*, 2007; DEGIRMENCI, 2008; KURYATNYK *et al.*, 2008). Deste modo, pode-se aliar o desenvolvimento de um novo produto para a indústria da construção com a minimização de um passivo ambiental mediante sua valorização e, ainda, reduzir o fator clínquer, minimizando a quantidade utilizada de cimento pois, segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC – estima-se que o setor cimenteiro gera 5% da emissão de CO<sub>2</sub>, sendo este responsável pelo efeito estufa.

Um dos desafios desta tese é o desenvolvimento de uma argamassa autonivelante à base de sulfato de cálcio resistente à água, sendo um dos pontos de originalidade deste trabalho. Para isto, foram realizados estudos de degradação por meio de ciclos de imersão e imersão-secagem, bem como, análise da compatibilidade ambiental deste produto. A formação de sistemas etringíticos é importante para produzir materiais à base de sulfato de cálcio que resistem à degradação da água.

Além disso, é imprescindível a compreensão da formação da etringita nesses sistemas autonivelantes, buscando identificar quando ocorre e os fatores que influenciam tanto na sua formação quanto na forma de cristalização, relacionando-a à estabilidade dimensional dos sistemas e à alta resistência inicial.

As argamassas autonivelantes à base de sulfato de cálcio foram objeto de estudo em estágio realizado no laboratório *Conception de matériaux innovants en Génie Civil* – LGCIE, na *Institut National des Sciences Appliquées* – INSA, em Lyon, França, no ano de 2009.

Diante de toda a abordagem elencada, o estudo teve como **objetivo geral** a avaliação do comportamento de argamassas autonivelantes à base de fontes alternativas de sulfato de cálcio. Assim, com a finalidade de alcançar este objetivo geral, foram propostos, então, os seguintes objetivos específicos:

- Produzir e caracterizar uma anidrita sintética (anidrita II), denominada fosfoanidrita, a partir da calcinação do fosfogesso em diferentes temperaturas.
- Avaliar a viabilidade de utilização de diferentes sulfatos de cálcio (Fosfogesso, Hemidrato Beta, Anidrita) para a produção de argamassas autonivelantes.
- Avaliar a viabilidade de uso da anidrita sintética (fosfoanidrita – FGA) em sistemas aglomerantes para a produção de argamassas autonivelantes.

- Verificar o comportamento, quanto à degradação em água, a partir de ciclos de imersão e imersão-secagem, das argamassas autonivelantes produzidas em diferentes sistemas aglomerantes: predomínio de sulfato de cálcio ou predomínio de cimento Portland.
- Constatar a formação de sistemas etringíticos com base na utilização de diferentes tipos de sulfato de cálcio (fosfogesso, Hemidrato Beta e Fosfoanidrita).
- Avaliar a influência do tipo de sulfato de cálcio na formação da microestrutura em sistemas aglomerantes com predomínio de cimento Portland.
- Verificar a estabilidade dimensional das argamassas autonivelantes produzidas.
- Identificar as argamassas de baixo impacto ambiental por meio de testes de compatibilidade ambiental.

Em função destes objetivos propostos, o presente estudo foi estruturado em sete capítulos, como delineia-se a seguir.

O Capítulo 1 apresenta a introdução e a justificativa do trabalho, bem como, a delimitação do estudo e a contribuição da pesquisa.

No Capítulo 2 encontra-se o embasamento teórico referente ao estudo realizado. O embasamento teórico aborda tópicos que servem de base para a compreensão do tema de estudo, fornecendo subsídios para a sua relação com os resultados obtidos.

A descrição de todos os materiais empregados, o programa experimental e o detalhamento dos métodos aplicados são abordados no Capítulo 3.

A apresentação dos resultados obtidos, a fim de cumprir com os objetivos específicos deste trabalho são abordados no Capítulo 4.

Os Capítulos 5, 6 e 7 tratam, respectivamente, das conclusões, das sugestões para trabalhos futuros e das referências bibliográficas.

## 1.1 DELIMITAÇÃO DO ESTUDO

Este estudo não se estende a todos os tipos de sulfato de cálcio, entretanto, baseia-se em resultados obtidos a partir de produtos oriundos da calcinação em laboratório para a produção de anidrita sintética, além de fosfogesso seco e Hemidrato Beta beneficiado em indústria.

Quanto à produção das argamassas autonivelantes, os resultados da presente tese permitem a avaliação de propriedades no estado fresco

tais como o espalhamento e o tempo de escoamento, contudo demais aspectos reológicos estudados com viscosímetro e reômetro não foram contemplados neste trabalho.

## 1.2 CONTRIBUIÇÃO DA PESQUISA

Esta pesquisa tem como contribuição o desenvolvimento de um sulfato de cálcio, a anidrita sintética, pouco solúvel, em temperatura não superior a 650°C, bem como, propõe melhorar o desempenho de sensibilidade à água desse material. Alguns autores abordam a produção da anidrita a partir do tratamento térmico, todavia, em temperaturas de calcinação mais elevadas que o limite estabelecido neste programa experimental.

Ressalta-se que a anidrita sintética produzida em diferentes temperaturas foi avaliada quanto à sua solubilidade em água. Esse é um dado raramente abordado em estudo relacionado à área, apesar de sua relevância para poder classificar a anidrita em efetivamente do tipo pouco solúvel.

Em relação à degradação em água, são poucos os trabalhos que enfocam este tema, principalmente abordando diferentes tipos de sistemas aglomerantes. Normalmente os teores de sulfato de cálcio aplicados são baixos enfocando maiores quantidades de aglomerantes já estabelecidos no mercado, a exemplo, do cimento Portland e Aluminoso.

Por fim, o trabalho, igualmente, contribui no entendimento da influência de diferentes sistemas aglomerantes e de distintos tipos de sulfato de cálcio quanto à mineralogia e à morfologia dos cristais formados, relacionando-os, na medida do possível, à sua estabilidade dimensional.

## 2 CAPÍTULO 2 – EMBASAMENTO TEÓRICO

### 2.1 ARGAMASSAS AUTONIVELANTES

A argamassa autonivelante é um produto fluido constituído por aglomerante, areia, água e aditivos, preparado industrialmente em central, transportado por caminhão betoneira e lançado por bombeamento. Sua principal característica é possuir uma elevada fluidez, tendo espalhamento de 250-270 mm (GEORGIN *et al.*, 2008), sendo muito superior em comparação às argamassas convencionais. São materiais que não necessitam de vibração e nivelamento, sendo executadas sobre contrapiso devidamente plano possuindo espessura bastante reduzida, podendo ser em torno de 30 mm. Sobre a argamassa autonivelante podem ser colocados todos os tipos de revestimentos tais como: madeira, pisos vinílicos, cerâmica, dentre outros.

A aplicação da argamassa autonivelante é feita por uma mangueira que espalha a argamassa sobre a superfície, tendo fácil execução, diminuição de mão de obra e maior agilidade e rapidez na aplicação, pois se espalha em função de seu próprio peso próprio (Figura 1a).

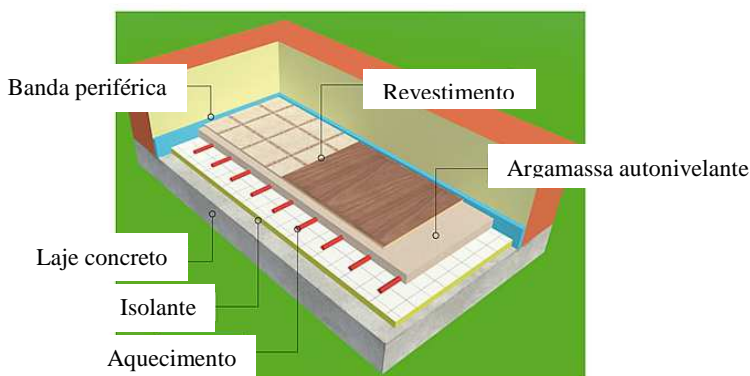
As principais aplicações das argamassas autonivelantes são: locais com grandes superfícies, imóveis comerciais, centros esportivos, escolas, hospitais, centros de lazer, estabelecimentos novos e também de renovação.

A argamassa autonivelante fluida atua como uma camada intermediária entre uma superfície de base e o revestimento aplicado sobre ela, diferindo das tradicionais pela sua fluidez e ganhos de produtividade. A Figura 1 mostra as diferenças entre uma argamassa fluida (Figura 1a) e uma tradicional (Figura 1b). As argamassas tradicionais são produzidas com cimento, areia e água, já àquelas autonivelantes necessitam de aditivos que confirmam a fluidez requerida.



Figura 1 – a) Argamassa autonivelante fluida b) Tradicional (Fonte: [www.chape-lafarge.fr](http://www.chape-lafarge.fr))

A Figura 2 representa esquematicamente a argamassa autonivelante inserida em um sistema de revestimento de piso em uma construção. Em países de inverno intenso o aquecimento de piso é bastante utilizado e a argamassa autonivelante permite a inserção das tubulações proporcionando uma maior aderência do que àquela obtida com a utilização de uma argamassa convencional.



**Figura 2 – Representação do revestimento de piso com argamassa autonivelante (Adaptado de CSTB)**

São quatro as principais formas de aplicação das argamassas autonivelantes:

- Aderente: a argamassa autonivelante é disposta em uma base cimentícia;

- Dessolidarizada: assentada sobre filme plástico que atua como camada de deslizamento;
- Flotante: executada sobre uma camada isolante térmica e/ou acústica;
- Aquecimento: lançada sobre tubulação para aquecimento de piso.

A primeira etapa para execução da argamassa autonivelante consiste na preparação da superfície mediante da colocação de uma camada de dessolidarização ou isolantes, no caso de argamassas dessolidarizadas ou flotantes. Posteriormente faz-se a instalação de proteções periféricas (espumas de 3 a 8 mm) junto aos elementos verticais para absorver tensões e possível dilatação. Posicionam-se então tripés nivelados que definem a espessura final do material. Na chegada no canteiro de obras, deve ser verificada a fluidez da argamassa autonivelante, o que é realizado de forma simples pelo preenchimento de um cone com o material, retirada do cone verticalmente e verificação do espalhamento por meio da medida do diâmetro formado. Posteriormente, a argamassa autonivelante é lançada sobre a superfície respeitando o nível e realiza-se a finalização com uma barra ou uma espécie de vassoura (Figura 3). Após a aplicação pode ser necessária a colocação de reforços nos cantos e outros locais pontuais e específicos com telas em fibra de vidro (Figura 4).



**Figura 3 – Acabamento da argamassa autonivelante após aplicação.**  
**a) Barra b) Vassoura (Fonte: [www.chape-lafarge.fr](http://www.chape-lafarge.fr))**



**Figura 4 – Reforços em tela de fibra de vidro dispostos em locais específicos (Fonte: [www.chape-lafarge.fr](http://www.chape-lafarge.fr))**

Segundo a Lafarge®, sua produção necessita dos mesmos equipamentos utilizados para uma argamassa ou concreto convencional, sendo essa uma de suas vantagens. Outras vantagens são: perfeita planicidade quando executada com equipe treinada, alta produtividade de execução com produção de até 100m<sup>2</sup>/h, possibilidade da não utilização de juntas de dilatação em superfícies de até 1000 m<sup>2</sup>, espessura final reduzida, material leve tendo uma menor carga na edificação permitindo a renovação facilitada em estabelecimentos (GILLIOT, 2009). Em pisos aquecidos o tempo para o aquecimento é reduzido, pois as argamassas autonivelantes são mais compactas possuindo um menor teor de vazios, estes que servem como um isolante térmico dificultando o ganho de calor.

Existem dois tipos de argamassas autonivelantes: à base de sulfato de cálcio (normalmente anidrita) e à base de cimento. As argamassas autonivelantes de cimento tem como vantagem a secagem rápida contudo apresentam retração acentuada, impondo a realização de juntas a cada 75 m<sup>2</sup>. As argamassas à base de sulfato de cálcio tem pouca retração, entretanto necessitam de um tempo maior de secagem ([www.chape-lafarge.fr](http://www.chape-lafarge.fr)).

Conforme o Aviso Técnico 12/05 – 1455 do *Centre Scientifique et Technique du Bâtiment* – CSTB referente às argamassas autonivelantes à base de sulfato de cálcio, em função da solubilidade do sulfato de cálcio, a utilização é restringida à ambientes internos. O documento ressalta também que estas argamassas não se adaptam em situações de extremo calor (>50°C).



As argamassas autonivelantes de sulfato de cálcio apresentam resposta mecânica em 24 horas. Após a sua moldagem deve ser evitada a umidificação (chuva, por exemplo) mantendo-a protegida em local fechado, coberto, com janelas e vidros instalados evitando insolação e correntes de ar excessivas desde a moldagem até seu endurecimento. Quando endurecida recomenda-se eliminar a película superficial a fim de privilegiar a melhor aderência com o revestimento que será colocado em sua superfície e facilitar a secagem. O CSTB ainda recomenda a verificação da umidade residual na argamassa autonivelante endurecida com equipamento específico, como o umidímetro com carbureto de cálcio (*speedy moisture test*). Para o ensaio é necessária a coleta de 5 gramas de amostra da argamassa autonivelante. Admite-se para esse tipo de argamassa autonivelante valores de umidade residual entre 0,5% e 1%, conforme o local em que será aplicada.

Pode-se utilizar a Tabela 1 como referência ao período de espera para que seja atingida a umidade residual máxima antes da colocação do revestimento final. A espessura da argamassa varia em função do local de aplicação que é classificado pelo *Cahier* n° 2999: 1997 do CSTB em quatro critérios que são designados de classes UPEC, onde cada letra representa, respectivamente, na língua francesa, a resistência: à abrasão (desgaste pelo fluxo de pedestres), perfuração (queda de objetos, movimentação de móveis), à água (modo de manutenção, frequência da presença da água) e aos agentes químicos (produtos dos quais a ação físico-química pode incidir sobre a durabilidade).

**Tabela 1 – Períodos a serem respeitados antes da colocação de revestimento**

Espessura	Umidade residual	
	0,5%	1%
60 mm	9 semanas	8 semanas
50 mm	7 semanas	6 semanas
40 mm	5 semanas	4 semanas
30 mm	3 semanas	3 semanas

FONTE: Aviso técnico CSTB 12/05 – 1455

Dentre as características das argamassas autonivelantes de sulfato de cálcio destaca-se a coloração bege à branca e pH igual a 7. O espalhamento no estado fresco deve ser mantido em no mínimo 24 cm. O tempo de utilização deve ser de no máximo 3 horas. Qualquer tipo de carga fixa deve ser evitada por pelo menos 3 dias entretanto a circulação de pessoas pode ocorrer após o período de 24 a 48 horas. A resistência à

compressão deve ser de 20MPa e resistência à tração na flexão de 4 MPa aos 28 dias (Aviso técnico CSTB 12/05 – 1455).

Dentre as principais vantagens da argamassa autonivelante à base de sulfato de cálcio em relação àquela de cimento são as variações dimensionais reduzidas e também menores problemas com fissuração. As vantagens apresentadas por essas argamassas autonivelantes são fatores encorajadores para sua utilização buscando fontes distintas de sulfato de cálcio e valorizando subprodutos industriais.

Outra vantagem que pode ser abordada é a redução da utilização de cimento, já que em sua fabricação são geradas grandes quantidades de CO<sub>2</sub>. Segundo o Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (Relatório do ano de 2008), estima-se que 5% de todo o CO<sub>2</sub> gerado mundialmente é de responsabilidade da indústria cimenteira.

A principal desvantagem em relação às argamassas autonivelantes de sulfato de cálcio é sua sensibilidade à água. Isto pode ser melhorado mediante utilização de um sistema de aglomerantes que melhore sua resistência quanto à degradação na água.

## 2.2 ADITIVOS

Em argamassas autonivelantes é indispensável o uso de aditivos. Os dois principais aditivos químicos utilizados são: o superplastificante e o modificador de viscosidade. O aditivo superplastificante é responsável pela garantia da elevada fluidez das argamassas autonivelantes, enquanto o modificador de viscosidade auxilia na estabilidade da mistura, evitando a segregação.

Os aditivos redutores de água são designados como plastificantes ou superplastificantes, conforme o percentual de redução de água proporcionada para uma mesma consistência. Os aditivos plastificantes que são redutores de água de eficiência normal permitem uma diminuição de no mínimo 5% e no máximo 12% da quantidade dosada de água. A faixa de dosagem típica dos plastificantes é de 0,2-0,6% em relação à massa de cimento (DRANSFIELD, 2003). Já os aditivos superplastificantes, também chamados de aditivos redutores de água de alta eficiência podem reduzir a água da mistura em mais de 12%, contudo, dependendo da dosagem utilizada e do tipo de aditivo pode-se chegar à redução superior a 30%. A faixa típica de dosagem dos superplastificantes é de 0,6-2% (DRANSFIELD, 2003).

Aditivo plastificante/redutor de água é aquele que sem modificar a consistência do concreto no estado fresco permite reduzir seu conteúdo

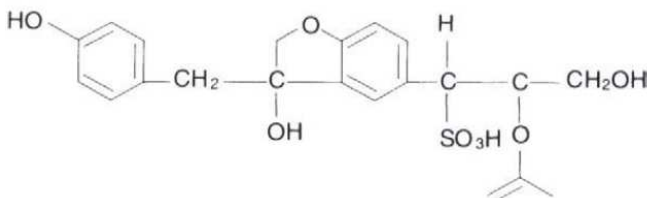
de água, ou então, o aditivo que sem alteração da quantidade de água aumenta a fluidez, e ainda, aquele produto que produz ambos os efeitos (NBR 11768:2011).

Dransfield (2003) cita as seguintes finalidades para a utilização dos superplastificantes:

- Aumentar a fluidez da mistura mantendo um determinado teor de água, plastificando ou superplastificando;
- Redução do conteúdo de água para uma determinada consistência, melhorando desta forma o desempenho quanto à resistência e durabilidade de materiais como concretos e argamassas;
- Redução no consumo de cimento devido à redução do conteúdo de água, mantendo a relação água/cimento para uma resistência equivalente;
- Aumentar a fluidez para sistemas autonivelantes e autoadensáveis;
- Reduzir a retração quando associado a um menor consumo de cimento.

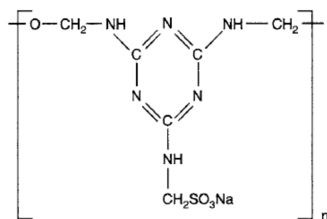
Há três principais tipos químicos de plastificantes/superplastificantes: lignosulfonatos, polímeros condensados de formaldeído-sulfonatos de naftaleno ou melamina e os éteres de policarboxilato (DRANSFIELD, 2003).

Os primeiros aditivos plastificantes e redutores de água criados na década de 1960 foram os lignosulfonatos, obtidos a partir de subproduto industrial da produção de polpa de celulose (EDMEADES e HEWLETT, 2003). Quando de sua fabricação, naquela época, apresentavam altos teores de açúcares acarretando em retardo de pega. Dransfield (2003) comenta que para viabilizar a sua utilização como dispersante em cimentos deve ser feita sua purificação por meio de hidrólise ou fermentação, retirando desta forma parte dos carboidratos. Esse processo de purificação permite que esses efeitos secundários com relação à pega sejam minimizados. O monômero dos lignosulfonatos é apresentado na Figura 5.

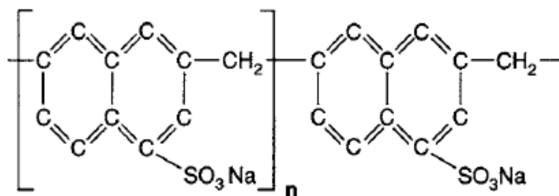


**Figura 5 – Unidade do polímero de sulfonato fenil propano (EDMEADES e HEWLETT, 2003)**

Os condensados de formaldeído-sulfonatos de naftaleno (NSFC) (ou polinaftalenosulfonato) e melamina (MSFC) foram os primeiros superplastificantes (Tipo I) que proporcionaram uma melhora efetiva na durabilidade de materiais como concreto permitindo uso de relação água/cimento menor que 0,40. Esses aditivos contém em sua composição principal sais condensados de naftaleno sulfonato ou melamina sulfonato que são produtos sintéticos obtidos na indústria química oriundos da polimerização de monômeros. Os monômeros estão apresentados na Figura 6.



(a)

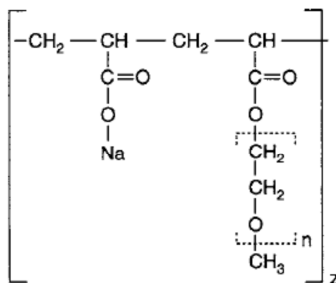


(b)

**Figura 6 – Monômero de melamina sulfonato (a) e do naftaleno sulfonato (b) (DRANSFIELD, 2003)**

Os superplastificantes policarboxilatos-poliéteres (PCE), tipo II, desenvolvidos em 1990 são uma importante tecnologia desenvolvida em aditivos, praticamente substituindo o naftaleno e melamínico na grande maioria de aplicações. É o tipo de aditivo superplastificante mais recentemente desenvolvido que pode resultar em redução próxima a 30% no teor de água de mistura (EDMEADES e HEWLETT, 2003).

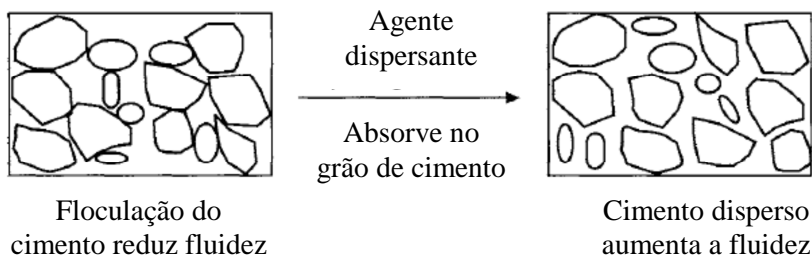
Distintamente dos polímeros NSFC e MSFC, os PCEs são uma família de produtos com estruturas químicas significativamente diferentes (DRANSFIELD, 2003). As propriedades dos PCEs dependem de parâmetros moleculares, a exemplo do comprimento da cadeia molecular e à frequência, bem como, ao tamanho e a composição das cadeias laterais anexadas à principal cadeia. A dispersão e a defloculação ocasionada no cimento podem ser controladas mediante alteração do comprimento das cadeias, e ainda, pela mudança do comprimento da cadeia central desses polímeros (HARTMANN *et al.*, 2011). A estrutura principal do polímero é baseada na polimerização do ácido acrílico mas pode ser substituída por outros grupos de monômeros. O co-polímero é um poliéter, tal como o polietileno glicol (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)n. Outros poliéteres ou combinações podem ser usadas (DRANSFIELD, 2003). A estrutura química genérica dos PCEs é mostrada na Figura 7.



**Figura 7 – Monômero de um policarboxilato (DRANSFIELD; 2003)**

O cimento quando em contato com a água apresenta tendência à floculação, aprisionando água entre os grãos, reduzindo sua disponibilidade e lubrificação da mistura. Isso faz com que a viscosidade aumente e a área específica dos grãos de cimento disponível para a hidratação seja reduzida (DRANSFIELD, 2003). A tendência a flocular é explicada pela natureza polar da molécula de água e consequência das forças de atração de Van der Waals entre as partículas,

que são forças eletrostáticas entre regiões de cargas elétricas opostas na superfície do cimento resultantes do processo de moagem do clínquer e/ou adições minerais. Essas forças entre as moléculas de água e os grãos de cimento em hidratação formam uma ligação forte, fazendo com que a estrutura floculada permaneça intacta mesmo durante a mistura do concreto (HARTMANN e HELENE, 2003; HARTMANN *et al.*, 2011). Os aditivos redutores de água dispersam as partículas de cimento gerando fluidez na mistura. São adsorvidos na superfície das partículas de cimento em hidratação gerando uma repulsão entre os grãos adjacentes, defloculando-os (Figura 8). Não há mudança no volume da mistura, somente ocorre a liberação de água aprisionada nos flocos de cimento. Dransfield (2003) e Edmeades e Hewlett (2003) comentam que o aumento de fluidez ocorre e a hidratação do cimento é mais eficiente com possibilidade do contato da água em torno de todo o grão de cimento defloculado.



**Figura 8 – Defloculação ocasionada pela adsorção do aditivo (DRANSFIELD, 2003)**

A adsorção do aditivo na superfície do cimento ocorre devido sua carga negativa e, já que, os íons no cimento são carregados positivamente gera-se o efeito dispersivo por repulsão eletrostática. Posteriormente o aditivo perde seu efeito e se localiza na água dos poros a partir do endurecimento do material, seja ele o concreto ou uma argamassa, por exemplo.

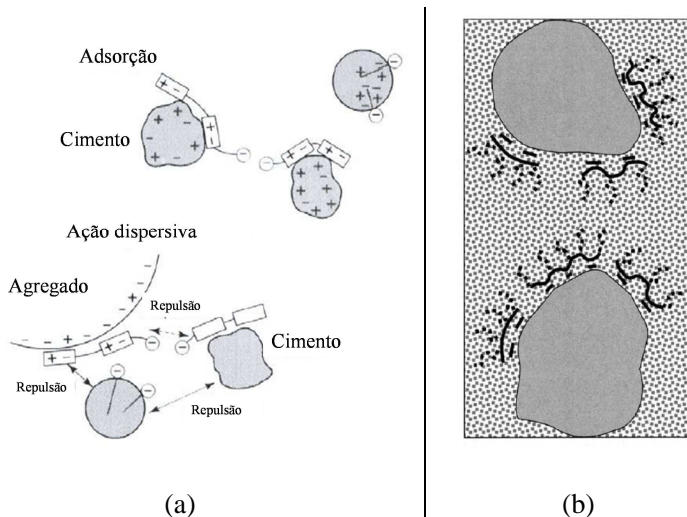
A repulsão eletrostática é o principal mecanismo dispersivo dos lignosulfonatos e dos condensados de formaldeído-sulfonatos de naftaleno (NSFC) e melamina (MSFC). Os lignosulfonatos também podem reduzir a tensão superficial da água gerando, além do aumento da lubrificação dos grãos de cimento, a incorporação de ar.

Os produtos a base de policarboxilato atuam por repulsão eletrostática, entretanto esse não é seu principal mecanismo. Dransfield (2003) comenta que além da repulsão eletrostática há também nos superplastificantes o efeito estérico. A dispersão de partículas de cimento está relacionada à chamada repulsão estérica produzida pela presença na superfície do cimento de uma longa cadeia lateral ligada em vários pontos na cadeia central do polímero, fazendo com que se produza um forte poder dispersante. As cadeias laterais não se entrelaçam e cria-se uma capa de adsorção de grande volume impedindo a aproximação das partículas de cimento.

As moléculas do policarboxilato carregam grupos  $\text{CO}_2\text{Na}$  que em contato com a água se dissociam em  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{Na}^+$ . O  $\text{CO}_2^-$  mantém-se no aditivo e carrega uma moderada carga negativa necessária para se fixar ao grão de cimento. O longo grupo de poliéter se orienta para fora da superfície do grão de cimento formando um emaranhado com outros grupos fixados em grãos de cimento adjacentes, mantendo-os desta forma separados (DRANSFIELD, 2003).

Além disso, os superplastificantes policarboxilatos podem proporcionar maiores períodos de retenção do abatimento haja vista que as cadeias laterais permanecem salientes durante a hidratação dos primeiros produtos. Seu poder dispersante mantém-se presente até que as cadeias poliméricas sejam aprisionadas e cobertas pelos produtos de hidratação do cimento. Há possibilidade de se efetuar uma redosagem a fim de melhorar propriedades reológicas no concreto fresco. Como o efeito estérico é mais forte que a repulsão eletrostática pode-se reduzir a dosagem desses aditivos em relação ao naftaleno e melamínico.

O mecanismo de ação dos superplastificantes naftaleno e melamina (tipo I) e dos policarboxilatos (tipo II) são apresentados na Figura 9.



**Figura 9 – Mecanismos de ação dos superplastificantes (a) tipo I (EDMEADES e HEWLETT, 2003) e (b) tipo II (DRANSFIELD, 2003)**

As formas de impacto na hidratação do cimento por utilização dos aditivos superplastificantes são (HARTMANN *et al.*, 2011):

- Alteração do grau de hidratação do cimento e morfologia dos produtos hidratados, mediante interações químicas com o cimento;
- Precipitação de produtos insolúveis que servem como barreira física ao processo de hidratação;
- Barreira físico-química à hidratação adicional, resultado da adsorção do aditivo na superfície dos grãos do cimento;
- Alguns aditivos químicos alteram o pH da mistura interferindo na solubilidade e estabilidade do sistema.

A adição de redutores de água juntamente com a água de amassamento pode aprisionar as moléculas do polímero no sistema  $C_3A$ -sulfato de cálcio. Essa adsorção indesejada e irreversível pelo  $C_3A$  pode reduzir a quantidade de aditivo disponível para dispersar os grãos de cimento, reduzindo desta forma sua eficiência. Como consequência disso, a adsorção em fases pré-hidratadas do cimento é reduzida. A adição retardada do superplastificante aumenta consideravelmente a trabalhabilidade de uma mistura permitindo, desta forma, o período necessário para que as reações entre o sulfato de cálcio e o clínquer



ocorram sem a concorrência do aditivo (EDMEADES e HEWLETT, 2003). Entretanto, aditivos superplastificantes que atuam por repulsão estérica, tipo II, o efeito do modo de adição na manutenção do abatimento é bem inferior quando comparado aos demais.

O período de ação do aditivo superplastificante é limitado pela reação entre o  $C_3A$ , a água e o íon sulfato para a produção da etringita e pelo crescimento da camada de minerais hidratados na presença de aditivos. A eficiência de um aditivo diminui devido à formação dos produtos de hidratação na camada, enquanto a exigência global aumenta, falando-se em termos de área superficial disponível para a adsorção e para a dispersão (TATTERSALL & BANFILL, 1983).

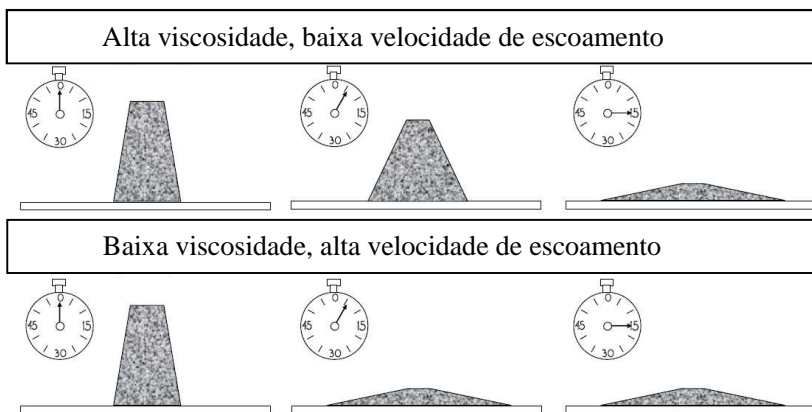
Superplastificantes também melhoram a trabalhabilidade de misturas à base de cimento aluminoso, contudo Edmeades e Hewlett (2003) comentam que geralmente há uma tendência de redução da resistência. Esse efeito depende do tipo químico do aditivo e da temperatura. Uma alta dosagem conduz a uma prematura perda de resistência possivelmente devido à conversão do  $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$  em  $C_3AH$ .

Bonen e Sarkar (1995) abordam que o peso molecular do aditivo é um fator importante na eficiência do superplastificante, haja vista que polímeros com baixo peso molecular permanecem em geral na solução dos poros, enquanto polímeros com pesos moleculares maiores são adsorvidos sobre as partículas de cimento. Os superplastificantes normalmente possuem alto peso molecular, sendo que Edmeades e Hewlett (2003) apontam que esta característica resulta em um efeito de dispersão mais eficiente.

Leemann e Winnefeld (2007) comentam que uma baixa relação água/aglomerante é requisito para inúmeras aplicações. O uso de superplastificante permite reduzir esta relação sem alterar significativamente as propriedades de fluxo (escoamento) de argamassas e concretos. Entretanto, quando o fluxo é mantido constante pela adição de superplastificante, o tempo de escoamento (viscosidade plástica), medido em ensaios tal como o funil-V (EN 12350-9), é aumentado sendo este resultado de uma aumento da fração de volume de partículas em suspensão. Os autores ainda comentam que misturas com superplastificante são muito sensíveis a pequenas alterações na relação água/aglomerante aumentando a probabilidade à segregação. Nesses casos, o aditivo modificador de viscosidade pode ser usado para aumento da resistência à segregação.

Os aditivos modificadores de viscosidade - *viscosity modify admixture* (VMA) são polímeros solúveis em água adicionados aos materiais, como concretos e argamassas, a fim de modificar suas propriedades reológicas (EDMEADES e HEWLETT, 2003; EFNARC, 2006). Uma das propriedades reológicas em que o VMA atua é na viscosidade plástica, esta que é uma propriedade que descreve a resistência do concreto em fluir (escoar) sob tensão externa, causada pela fricção interna dos materiais na mistura. A velocidade com que o material flui está relacionada com a viscosidade plástica (Figura 10) e pode ser medida pelo ensaio executado com o funil – V (EN 12350-9; NBR 15823-5:2010) em que mede-se o tempo necessário para o concreto escoar por um determinado orifício. Com a utilização deste tipo de aditivo ocorre um aumento da viscosidade plástica.

Leemann e Winnefeld (2007) relatam que em relação água/aglomerante mantida constante o VMA reduz a capacidade de fluxo de argamassas e aumenta o tempo de escoamento causando um aumento na viscosidade plástica.



**Figura 10 - Influência da viscosidade plástica e o tempo de escoamento (EFNARC, 2006)**

O aditivo modificador de viscosidade não deve substituir a baixa qualidade dos constituintes de uma mistura, contudo EFNARC (2006) comenta que é possível utilizá-lo quando há deficiência de finos em agregados, por exemplo, resultando em maior homogeneidade e coesão das misturas. O mesmo autor recomenda que a dosagem depende do

local de aplicação do material que está sendo produzido e varia 0,1% a 1,5% em relação à massa de cimento.

EFNARC (2006) elenca as principais aplicações do VMA:

- Reduzir segregação em concretos altamente fluidos e autoadensáveis;
- Reduzir a fricção e pressão em concreto bombeável;
- Compensar a fração fina em agregados miúdos;
- Redução no teor de finos em concretos autoadensáveis;

A indústria química Basf® complementa com ([www.basf.com.br](http://www.basf.com.br)):

- Aumentar a estabilidade durante o transporte e a lançamento do concreto;
- Reduzir ou eliminar a exsudação;
- Ação tixotrópica que enrijece o concreto depois de lançado;
- Evitar a segregação durante o bombeamento.

Em sistemas autonivelantes os aditivos modificadores de viscosidade podem minimizar os efeitos indesejáveis tais como fissuras por retração plástica e *curling* que ocorrem em função da perda de água devida à sucção pelo substrato e perda de umidade superficial (menor umidade na superfície do que no interior da massa), respectivamente, acarretando em dessecação e perda de aderência (EFNARC, 2006).

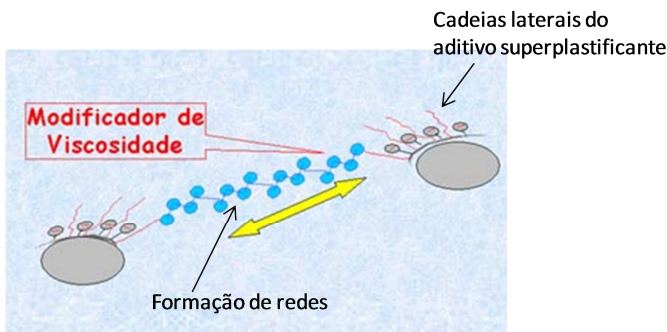
Alguns aditivos VMAs possuem polímeros de alto peso molecular tendo alta afinidade com a água. Outros são baseados em materiais inorgânicos tal como a sílica coloidal amorfa. Por meio da interação iônica da sílica e do cálcio do cimento constrói-se um gel tridimensional (rede) na fase aquosa que dificulta a subida da água e aumenta a viscosidade da mistura. Este gel trimensional contribui para o controle da reologia, melhorando a distribuição e suspensão dos agregados e também reduzindo a tendência à segregação e exsudação (EFNARC, 2006). Na Figura 11 é apresentado o efeito do aditivo modificador de viscosidade juntamente com a atuação do superplastificante policarboxilato.

Leemann e Winnefeld (2007) constataram que VMAs a base de sílica aceleram a hidratação inicial do cimento em comparação à misturas produzidas somente com superplastificante. Os mesmos autores não evidenciaram redução na resistência à compressão nas dosagens produzidas com os VMAs estudados.

Contudo, outros autores afirmam que alguns aditivos modificadores de viscosidade podem acarretar em aumento da demanda de água, redução da resistência à compressão, incorporação de ar ou

retardo do tempo de pega. Esses efeitos indesejáveis podem ser corrigidos pelo ajuste das proporções de mistura (EFNARC, 2006).

Edmeades e Hewlett (2003) abordam que as gomas naturais utilizadas na produção de aditivos espessantes e modificadores de viscosidade foram substituídas por éteres de celulose (metil, hidroxietyl e hidroxipropil-celulose) e por óxidos de polietileno. Esses aditivos podem ser produzidos em uma ampla gama de pesos moleculares e também em vários graus de substituição do esqueleto básico de celulose.



**Figura 11 – Mecanismo de atuação do aditivo modificador de viscosidade (Adaptado de [www.basf.com.br](http://www.basf.com.br))**

Um tipo de polímero usado como modificador de viscosidade é o éter de celulose, comumente empregados em misturas à base de cimento com intuito de modificar suas propriedades no estado fresco. O HEC - hidroxietil celulose – enquadra-se nesta categoria, sendo um polímero termoplástico, de alta massa molecular, obtido a partir de uma modificação da estrutura da celulose pela substituição de um ou mais dos três grupos hidroxila por grupos hidroxietil, por meio da reação entre álcali-celulose e óxido de etileno (ALGER, 1989).

O HEC pode se apresentar na forma de solução aquosa, gel ou sólido, em função da temperatura e do grau de substituição dos grupos hidroxila pelos grupos hidroxietil. A desidratação parcial de uma solução aquosa de HEC origina um gel com estrutura em forma de rede, tendo ligações cruzadas. O hidrogel pode absorver uma grande quantidade de água, mantendo sua estrutura tridimensional (EDMEADES e HEWLETT, 2003), essa rede formada faz com que ocorra um aumento de viscosidade da fase aquosa.

Em misturas cimentícias, a água permanece fisicamente ligada ao HEC devido a sua natureza hidrofílica, o que resulta em aumento da viscosidade da fase aquosa. Isso acarreta em uma inibição da mobilidade

da água e no transporte dos íons, deixando as reações de hidratação mais lentas e podendo acarretar em retardo nos tempos de pega e endurecimento, devido sua interação com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  (EDEN e BAILEY, 1986). Pode também ocorrer a adsorção das moléculas do polímero na superfície dos grãos de cimento, dificultando sua dissolução.

### 2.2.1 Retardadores de pega

Aditivos que estendem o período de indução na hidratação, alongando assim o tempo de pega, são designados de retardadores (EDMEADES e HEWLETT, 2003). Aditivos retardadores de pega são as espécies que atuam pela redução da solubilidade de compostos hidratados no cimento. Alternativamente, os aditivos reagem com um composto a fim de formar um precipitado na superfície das partículas, promovendo desta forma a formação de uma camada pouco permeável ao redor dos grãos e impedindo a evolução da hidratação durante algum período. Nesse caso, na presença de água, os íons cálcio tendem a se concentrar na solução de poro, e qualquer espécie química capaz de parar ou retardar essa dissolução também reduzirá a evolução da hidratação, retardando a pega. Os precipitados normalmente revestem os constituintes do cimento que se hidratam mais rapidamente tal como no cimento Portland  $\text{O}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  e  $\text{C}_3\text{S}$ .

Dransfield (2003) aponta dois principais mecanismos de atuação dos retardadores:

- Um mecanismo bloqueador em que o aditivo é fortemente adsorvido na superfície do cimento retardando a formação dos silicatos hidratados;
- Quelação dos íons cálcio em solução, prevenindo a precipitação do hidróxido de cálcio.

Existe uma série de formulações para retardadores, tendo como principais compostos os sais de ácido lignossulfônico, ácidos hidroxicarboxílicos e carboidratos, dentre outros compostos orgânicos diversos. Compostos inorgânicos como óxidos de chumbo e zinco, fosfatos, sais de magnésio, fluoratos e boratos, são também utilizados (HARTMANN *et al.*, 2011).

Na Tabela 2 são apresentadas as principais espécies químicas utilizadas como retardadores no cimento aluminoso.

**Tabela 2 – Substâncias químicas utilizadas como retardantes em cimento aluminoso**

Grupos químicos	Exemplos de compostos
Ácidos hidroxi-carboxílicos e seus sais	Ácido cítrico e citrato de sódio. Ácido tartárico e tartarato de sódio, EDTA.
Sais de fosfato	Tripolifosfato de sódio. Metafosfato de sódio.
Carboidratos	Açúcar, amidos, celulose.
Aditivos defloculantes em geral	Poliacrilato de sódio. Polietilenoimina.
Ácido bórico e seus sais.	Ácido bórico. Borax.
Cátions metálicos	Sais de Ba, Mg, Na, K, Pb, Hg, Cu, Zn, etc.
Compostos ácidos	HNO <sub>3</sub> , HF
Composto contendo Cl-	NaCl, HCl

FONTE: GARCIA *et al.*, 2007.

Em relação ao cimento aluminoso Oliveira *et al.* (2003) comenta que a pega hidráulica é um fenômeno de dissolução de íons e subsequente precipitação de hidratos. Quando ocorre a mistura do cimento em água, há a dissociação dos compostos iniciais (fases anidras), gerando uma solução com íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ). Quando a solução torna-se saturada, esses íons começam a nuclear e precipitar na forma de hidratos de aluminato de cálcio, tornando a solução novamente insaturada e, portanto capaz de dissolver outras fases anidras. O processo então prossegue com a nucleação e crescimento de cristais, que vão precipitando e formando uma estrutura rígida entre as partículas. Um dos mecanismos pelos quais um aditivo pode atuar como retardador da pega hidráulica é através da formação de compostos insolúveis com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  presentes na solução, fazendo com que seja necessária a dissociação de uma maior quantidade da fase anidra para que ocorra a precipitação de hidratos.

Garcia *et al.* (2007) estudaram o mecanismo de atuação dos aditivos retardadores de pega no cimento aluminoso. Comentam que os retardadores são substâncias químicas que quando adicionadas a materiais como concretos e argamassas proporcionam um atraso no processo de hidratação do cimento, retardando assim o seu endurecimento. Pode-se afirmar de forma generalizada que seu mecanismo de atuação é atribuído a um aumento no tempo requerido

para que o processo de dissolução das fases anidras do cimento proporcionem os valores de concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al(OH)}_4^-$  necessárias para se iniciar o período de indução (saturação da solução).

No caso dos ácidos hidroxí-carboxílicos, a natureza dos ânions produzidos por eles que acarretam no retardamento na hidratação. Esses ânions são formados por grupos  $\text{R-COO}^-$  e  $\text{R-OH}$  que possuem grande afinidade pelo cálcio gerando duas conseqüências no processo de hidratação do cimento. A primeira se deve ao fato de que a reação estequiométrica entre os ânions hidroxí-carboxílicos e o  $\text{Ca}^{2+}$  produz sais insolúveis em pH alcalino, produzindo uma diminuição da relação entre as concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al(OH)}_4^-$ , fazendo com que a razão C/A seja  $< 1$ , acarretando em nucleação e crescimento dos hidratos de aluminato de cálcio mais lenta. A segunda conseqüência está relacionada a forte interação destes compostos com o cálcio, que possibilita a adsorção dos ânions gerados em solução sobre a superfície das partículas do cimento, propiciando a formação de uma camada de sais insolúveis na interface sólido-líquido. Esta camada dificulta o prosseguimento da reação do cimento com a água, retardando o estágio de saturação da solução (GARCIA *et al.*, 2007). Os carboidratos e também os sais de fosfato tem modo de ação semlehnante aos ácidos hidroxí-carboxílicos.

Os retardadores do grupo ácidos hidroxí-carboxílicos e carboidratos podem ser utilizados como dispersantes. O mecanismo de ação defloculante envolve a formação de uma barreira estérica e/ou eletroestérica ao redor das partículas impedindo a aproximação das mesmas e, evitando a agregação. Assim os dois efeitos podem ser somados, resultando em uma camada insolúvel sobre as partículas do cimento que além de atuar como uma barreira estérica e ou eletrostática à agregação das partículas, retarda a hidratação por dificultar a aproximação das moléculas de água (GARCIA *et al.*, 2007).

Quando inserido na mistura o ácido bórico forma um composto insolúvel que é o borato de cálcio ( $\text{CaBO}_3$ ) diminuindo também a razão C/A e formando camada passivante sobre o cimento. Há divergência na literatura quanto ao uso dos cátions metálicos como retardadores. Enquanto alguns autores classificam-os como retardadores outros os nomeiam como aceleradores. Existem observações empíricas de que a presença de aditivos contendo cloretos podem causar retardo na pega do cimento aluminoso, contudo, Garcia *et al.* (2007) ressaltam que o mecanismo de ação não é totalmente compreendido e pouco abordado na literatura.

## 2.3 REOLOGIA

Um material autoadensável é capaz de preencher espaços vazios e se autoadensar apenas sob o efeito da gravidade e de sua própria capacidade de fluxo, sem perder a estabilidade. Esta definição é válida para a argamassa autonivelante, associada ao equilíbrio entre sua alta fluidez e baixa viscosidade no estado fresco, estando desta forma, ligada aos conceitos reológicos.

Materiais autoadensáveis são aqueles que escoam sob ação do peso próprio, sendo a gravidade a força motriz desse fluxo. O material fluirá tanto mais quanto menor for sua tensão de escoamento. O valor de viscosidade estará associado à velocidade e à dissipação de energia no fluxo. Quanto menor for a viscosidade, menor a dissipação de energia e mais rápido o sistema se movimentará, resultando em sistemas com melhores características de moldagem. Entretanto, se a viscosidade da pasta for muito reduzida, o material poderá sofrer separação de fases, sendo este um grande problema em sua aplicação (ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011).

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solicitação mecânica externa. Considerada adequada a materiais complexos que não se enquadram numa classificação simples como gás, sólido ou líquido. Conhecida como a ciência da deformação e fluidez da matéria com relação direta entre tensão, deformação e tempo. Os aspectos reológicos permitem prever a força necessária para causar uma dada deformação ou escoamento em um corpo (MANRICH e PESSAN, 1987).

Bingham definiu reologia como estudo da deformação e fluxo da matéria. A reologia é uma ferramenta utilizada para descrever o comportamento de fluxo, espessamento, perda de trabalhabilidade, estabilidade e, até mesmo, a compactabilidade baseada na suspensão de partículas em pastas, argamassas e concretos. Para aplicar esta ferramenta deve-se conhecer parâmetros importantes tais como a tensão de escoamento ( $\tau_0$ ) e a viscosidade plástica ( $\mu$ ), para desta forma, poder avaliar os parâmetros que dizem respeito à reologia (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).

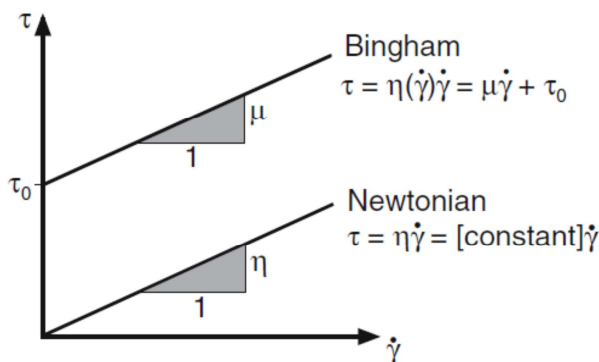
Quando uma tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é aplicada em um fluido ocorre uma deformação. A taxa de deformação normalmente designada de taxa de cisalhamento é representada pelo símbolo  $\dot{\gamma}$ . A relação entre a tensão de cisalhamento que é aplicada em um fluido e a taxa de



cisalhamento  $\dot{\gamma}$  resultante é denominada de viscosidade aparente ( $\eta$ ). Quando a relação entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de cisalhamento é uma constante o material é classificado como Newtoniano.

Contudo, para fluidos em geral, a viscosidade aparente ( $\eta$ ) não é uma constante mas depende da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ . Quando este for o caso o fluido é designado não-Newtoniano. Dentre os fluidos não-Newtonianos existem os materiais classificados como viscoplásticos. Os materiais viscoplásticos são chamados de fluidos de Bingham, sendo que Wallevik e Wallevik (2011) exemplificam com materiais como pastas, tintas, lama, dentre outros. Os viscoplásticos necessitam que uma determinada tensão de escoamento  $\tau_0$  seja ultrapassada a fim de iniciar o fluxo. Contudo, após a inicialização existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), nomeada de viscosidade plástica ( $\mu$ ).

A Figura 12 apresenta a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento com o modelo de Bingham e os materiais Newtonianos.



**Figura 12 – Modelo de Bingham e os materiais Newtonianos (WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).**

Domone *et al.* (1999) comenta que o concreto no estado fresco pode ser considerado um fluido de Bingham, conforme equação abaixo:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}, \quad \tau \geq \tau_0$$

Contudo Heirman *et al.* (2008) comentam que em muitos casos o concreto não pode ser considerado um fluido de Bingham já que não demonstra comportamento linear. Assim, para melhor descrever o comportamento do concreto, argamassa e pasta de cimento no estado fresco Herschel-Bulkley apresentam a equação (DE LARRARD, FERRARIS e SEDRAN, 1998):

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n, \tau \geq \tau_0$$

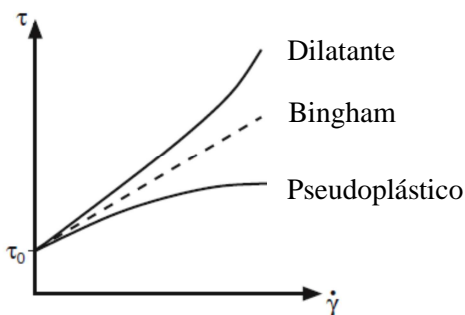
$$\dot{\gamma} = 0, \quad \tau < \tau_0$$

Os termos  $k$  e  $n$  descrevem a dependência da taxa de cisalhamento do material estudado. Para  $n > 1$  o material exibe um comportamento dilatante. Quando  $n < 1$  o comportamento é pseudoplástico. Considera-se um fluido de Bingham quando  $n=1$ , com  $k$  representando a viscosidade plástica do fluido (YAHIA e KHAYAT, 2003).

Nos materiais pseudoplásticos na curva de escoamento típica verifica-se um aumento da taxa de cisalhamento a medida que se diminue a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (denominada viscosidade aparente). Quando plota-se a curva tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento percebe-se que a taxa de cisalhamento aumenta mais que a tensão de cisalhamento. Dentre os fatores que causam este tipo de comportamento estão as características físicas das partículas, o tipo de interação entre as partículas e a concentração, o peso molecular e a conformação das moléculas do dispersante presente no meio líquido (TATTERSALL e BANFILL, 1983; CASTRO, 2007).

Para os fluidos dilatantes a curva de escoamento apresenta que sua viscosidade aparente aumenta progressivamente com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento é típico de suspensões altamente concentradas, sendo resultado de vários elementos que contribuem para reduzir o afastamento entre as partículas e que dificultam seu deslocamento relativo no meio líquido, como exemplo a presença de partículas contendo rugosidade superficial elevada, formato assimétrico e distribuição granulométrica estreita e, ainda, a existência de forças de repulsão entre elas (TATTERSALL e BANFILL, 1983; CASTRO, 2007).

A Figura 13 ilustra o comportamento dos fluidos de Bingham, materiais dilatantes e pseudoplásticos.



**Figura 13 – Comportamento reológico dos materiais (Adaptado de Wallevik e Wallevik; 2011)**

As técnicas de caracterização reológica tem como princípio submeter os fluidos a esforços ou deformações controlados. De acordo com o NIST – *National Institute of Standards and Technology*, no segmento do concreto os métodos de medida das propriedades reológicas podem ser classificados em quatro categorias: teste de fluxo livre, teste de fluxo confinado, testes de vibração e testes de cisalhamento sob fluxo rotacional. Na Tabela 3 são apresentadas as categorias juntamente com alguns métodos de caracterização reológica e seu principal parâmetro mensurado.

**Tabela 3 – Categorias dos ensaios para medida das propriedades reológicas e principal parâmetro mensurado**

<b>Categoria NIST</b>	<b>Explicação da categoria</b>	<b>Exemplo de ensaio</b>	<b>Principal parâmetro mensurado</b>
Teste de fluxo livre	Material flui em função de seu peso próprio por ação da força gravitacional	- Abatimento de tronco de cone - Abatimento modificado	- Tensão de escoamento - Tensão de escoamento e viscosidade
Teste de fluxo confinado	O material flui através de um orifício, sob ação do peso próprio ou da aplicação de pressão;	- Funil-V - Habilidade de preenchimento (Caixa L)	- Viscosidade - Viscosidade
Testes de vibração	o material flui com a aplicação de uma vibração	-Remoldagem de Powers	Viscosidade
Testes de cisalhamento sob fluxo rotacional	O material é cisalhado entre um sistema placa/placa, por rotação	-Reômetros	Tensão de escoamento e viscosidade

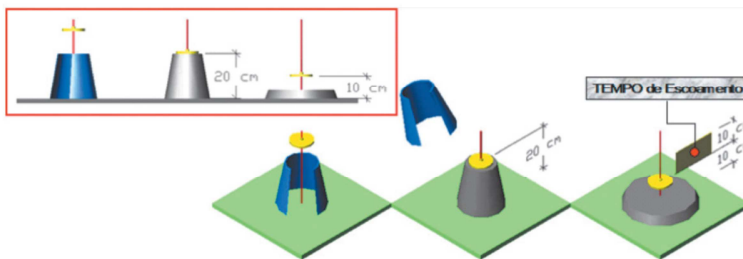
FONTE: Adaptado de Romano, Cardoso e Pileggi, 2011.

Dentre os principais ensaios para a medição das propriedades reológicas em concretos e argamassas tem-se:

- Ensaio de abatimento modificado

É um ensaio de fluxo livre em que mede-se o tempo com que o concreto escoar. O equipamento possui um disco que desliza sobre um eixo vertical acompanhando o escoamento do material. Pode-se medir o tempo do escoamento no estado inicial até o abatimento de 100 mm, quando o disco não mais acompanha o escoamento do material, em função de uma restrição no eixo de suporte, e o material segue escoando até atingir o abatimento final. Uma ilustração do método é apresentada na Figura 14.

Esse ensaio é limitado a alguns tipos de concretos pois há restrição quanto ao abatimento mínimo e máximo, tensão de escoamento máxima.



**Figura 14 – Ensaio do abatimento modificado (ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011)**

- Funil V

No caso de composições com elevada fluidez, como materiais autonivelantes, utilizam-se ensaios de fluxo confinado e de habilidade de enchimento. Quando o ensaio é de fluxo confinado a viscosidade do material que determina o tempo necessário para a passagem total e completa por um orifício. Quanto maior o tempo maior também será a viscosidade.

A Figura 15 mostra o funil V (*V-funnel test*), indicado para concretos autoadensáveis. O funil utilizado para ensaio com argamassas autonivelantes possui dimensões reduzidas. Para execução do ensaio procede-se o enchimento do funil e registra-se o tempo para que o material escoe através do funil (normalmente inferior a 10 segundos).

A literatura atribui o incremento no tempo de escoamento à segregação do material, já que o repouso permite a sedimentação, contudo outros fenômenos podem alterar o tempo de escoamento (ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011).



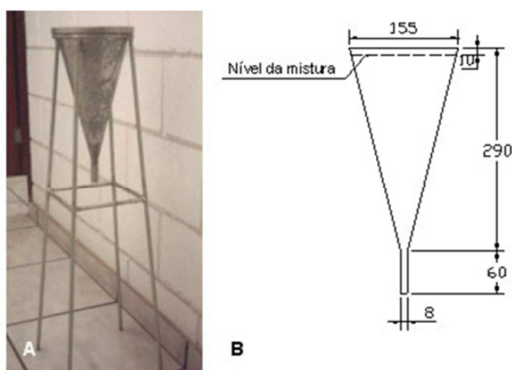
**Figura 15 – Funil – V (ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011)**

- Cone de Marsh

O princípio do método consiste em medir o tempo que certa quantidade de material leva para escoar por um funil de certo diâmetro (Figura 16). Assim sendo, relaciona-se o tempo de escoamento com a fluidez do material, sendo considerado que quanto menor o tempo de escoamento maior a fluidez do material. No Brasil, a norma regulamentadora para o ensaio é a NBR 7682/83 – Calda de cimento para injeção – Determinação do índice de fluidez.

Gomes (2002) cita como vantagens desse ensaio: a simplicidade do equipamento, sua portabilidade, facilidade de repetição e ainda, a utilização de pequenos volumes de material. Entretanto, tem como desvantagem a sensibilidade quanto à rugosidade da superfície do cone e a impossibilidade de avaliação de pastas de baixa fluidez.

Se a viscosidade do material testado for muito baixa, não é possível relacionar a viscosidade e o tempo de escoamento. Considera-se que para fluidos de baixa viscosidade, o tempo de escoamento não é uma medida significativa do ponto de vista reológico (Roussel e Le Roy, 2005). Em contrapartida, se o material a ser ensaiado possuir uma tensão de escoamento, o escoamento poderá não ocorrer, pois o gradiente de pressão criado pelo peso do fluido acima da abertura do cone poderá ser insuficiente para que a tensão de cisalhamento exceda a tensão de escoamento na abertura, tornando o cone de Marsh pouco útil (CASTRO, 2007).



**Figura 16 – Cone de Marsh**

- Cilindro Espanhol

O ensaio com o Cilindro Espanhol é semelhante ao ensaio com do Cone de Marsh, entretanto demonstra uma sensibilidade maior na análise das características reológicas em pastas (MARTINS, 2009).

O procedimento realizado para esse ensaio consiste no preenchimento de um cilindro (com diâmetro da base de 60 mm e altura de 90 mm) com pasta que deve escoar por um orifício de 5 mm. Mede-se o tempo necessário para o escoamento do material e o espalhamento pela média obtida a partir de dois diâmetros perpendiculares. O cilindro por onde a pasta deve escoar deve estar posicionado a uma distância de 150 mm do recipiente nivelado onde a pasta se espalhará (Figura 17).

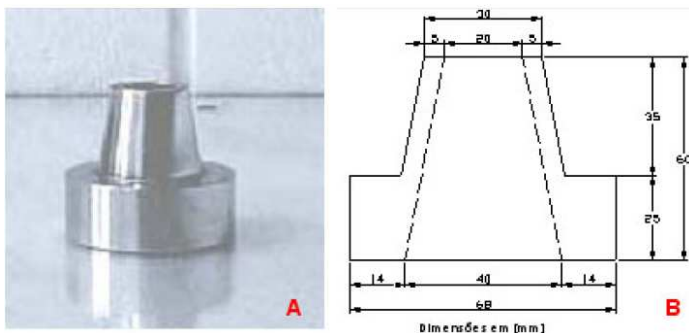


**Figura 17 – Ensaio do Cilindro Espanhol (MARTINS, 2009)**

- Ensaio de miniabatimento

Este ensaio consiste em determinar o abatimento de pastas mediante da utilização de pequenas quantidades de material. O minitronco utilizado está apresentado na Figura 18.

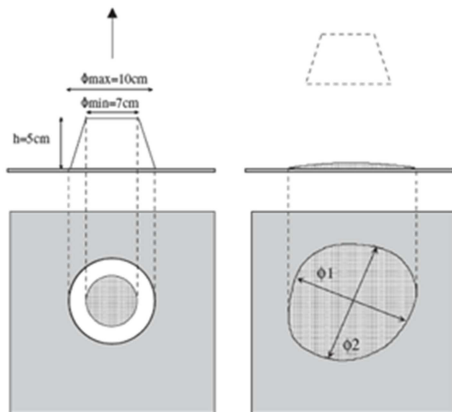
O ensaio consiste em determinar dois diâmetros perpendiculares obtidos a partir da pasta abatida (espalhamento da pasta) em uma placa de vidro e, a partir do diâmetro médio obtido, calcular a área ocupada pela pasta, considerando-a circular. Este ensaio tem sido usado na avaliação da fluidez da pasta de cimento, verificando a influência de adições e/ou aditivos (CASTRO, 2007).



**Figura 18 – a) Minitronco b) Dimensões do minitronco (CASTRO, 2007)**

- Espalhamento

Ensaio baseado na norma britânica EN 12706 - *Test methods for hydraulic setting floor smoothing and/or levelling compounds. Determination of flow characteristics* - que consiste no preenchimento de um cone com a argamassa autonivelante, posterior retirada vertical do cone e medida de dois diâmetros perpendiculares que gerará uma média, esta é assumida como o valor do espalhamento (Figura 19).



**Figura 19 – Ensaio de espalhamento (Adaptado de EMOTO e BIER, 2007)**

- Reômetro

Os equipamentos denominados reômetros são utilizados para a avaliação das propriedades reológicas de fluidos e suspensões, permitindo o estudo do comportamento da tensão de escoamento e da



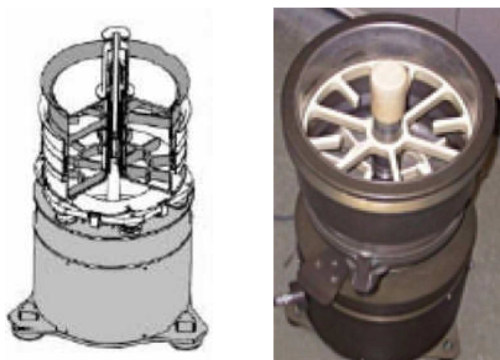
viscosidade plástica em função de variáveis tais como o tempo, a temperatura, dentre outras. Reômetros são equipamentos precisos totalmente automatizados.

Os reômetros baseiam-se em dois princípios básicos de funcionamento: a) reômetro em que o torque (proporcional à tensão) aplicado ao fluido é controlado, sendo avaliado o cisalhamento resultante; b) reômetro em que o cisalhamento aplicado ao material é controlado, sendo registrada a força necessária para tal.

Powers em 1968 concebeu um reômetro com o conceito de cilindros coaxiais. O funcionamento do reômetro de cilindro coaxial é iniciado quando a amostra é colocada entre dois cilindros concêntricos, medindo-se o torque aplicado no cilindro externo a partir da rotação do cilindro interno. Foi o primeiro reômetro desenvolvido especificamente para concretos (ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011).

A partir deste primeiro modelo outros reômetros foram desenvolvidos ao longo dos anos, como por exemplo, o modelo BTRHEOM desenvolvido na França por DE LARRARD, com o sistema placa-placa (Figura 20). Esse reômetro é baseado no conceito placa/placa, no qual um anel de concreto de eixo vertical é cisalhado, sendo sua seção inferior fixa e sua seção rotativa em torno do eixo.

O reômetro desenvolvido na Poli-USP permite a utilização de dois conceitos de aplicação de cisalhamento, rotação concêntrica ou planetária.



**Figura 20 – Reômetro BTRHEOM (FERRARIS, 1999)**

## 2.4 GIPSITA

O gesso é oriundo do processo de calcinação do mineral gipsita. A gipsita, mineral abundante na natureza, é um sulfato de cálcio hidratado cuja fórmula química é  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que geralmente ocorre associado à anidrita, sulfato de cálcio anidro ( $\text{CaSO}_4$ ), podendo ainda apresentar impurezas tais como a argila, o quartzo, os carbonatos de cálcio e magnésio, os cloretos e outras formas de sulfatos (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2005; JOHN; CINCOTTO, 2007).

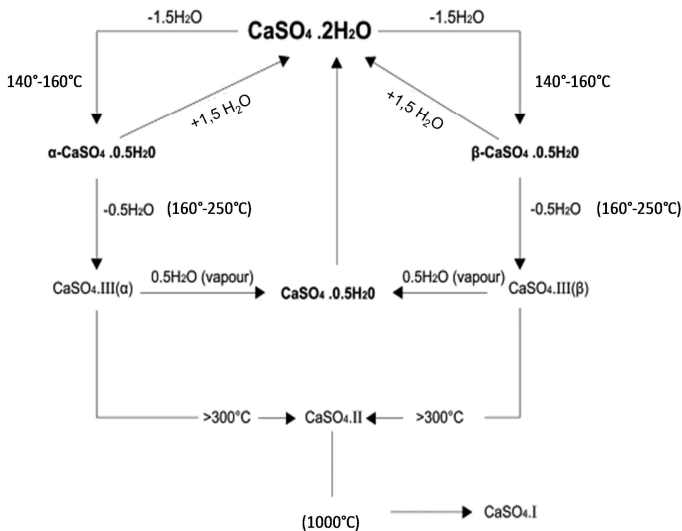
O minério de gipsita se origina em bacias sedimentares por meio da evaporação da fase líquida. Conceitualmente, trata-se de um evaporito que origina depósitos em camadas, lentes e bolsões, intercalados em sequências sedimentares (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2005).

Dentro dos limites do território brasileiro, as principais reservas de gipsita natural ocorrem associadas às bacias sedimentares: Amazônica (Amazonas e Pará); do Parnaíba (Maranhão e Tocantins); Potiguar (Rio Grande do Norte); do Araripe (Piauí, Ceará e Pernambuco); e do Recôncavo (Bahia). Atualmente são reservas importantes as do Pólo Gesso do Araripe, constituído pelos municípios de Araripina, Bodocó, Exu, Ipubi, Ouricuri e Trindade, localizada no estado de Pernambuco (BRASIL, 2001).

No Brasil, a gipsita é abundante e de alta pureza, sendo que a produção em 2007 foi de aproximadamente 2 milhões de toneladas, onde 89% é proveniente do estado de Pernambuco, segundo o DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral.

A gipsita pode ser utilizada na forma natural ou calcinada. A forma calcinada, sendo o que conhecemos de gesso propriamente dito, tem uma diversidade de utilizações na construção civil e também em outros setores. Define-se gesso como sendo um aglomerante não-hidráulico e aéreo, de origem mineral, obtido da calcinação da gipsita em temperaturas em torno de  $150^\circ\text{C}$ . O gesso é constituído essencialmente por sulfatos de cálcio dihidratado, geralmente acompanhado de certa proporção de impurezas, como a sílica, alumina, óxido de ferro, carbonatos e magnésio (BAUER, 2001).

As diferentes fases de sulfato de cálcio, obtidas em função da temperatura de calcinação são: di-hidrato ou gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), o hemidrato ou gesso de Paris ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) e a anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). As reações possíveis de hidratação e desidratação do gesso são apresentadas na Figura 21.



**Figura 21 – Hidratação e desidratação no sistema  $\text{CaO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Adaptado de SINGH e MIDDENDORF, 2007)**

Em temperatura na ordem de  $140\text{--}160^\circ\text{C}$  obtém-se o hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ). Já, em temperatura entre  $160^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$  tem-se a anidrita III ou anidrita solúvel ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{III}$ ) que é uma fase instável transformando-se em hemidrato na presença de umidade. Em temperatura mais alta, acima de  $300^\circ\text{C}$ , a anidrita III transforma-se em anidrita II ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ ) que apresenta uma velocidade de hidratação lenta. Quando produzida a  $350^\circ\text{C}$  é denominada de anidrita supercalcinada e reage lentamente com a água, podendo levar sete dias para se hidratar completamente. Quando calcinada entre  $1100^\circ$  e  $1200^\circ\text{C}$  é denominada anidrita calcinada à morte com pega e endurecimento lentos. Fase considerada não pura pois contém óxido de cálcio consequente ao início da dissociação térmica do  $\text{CaSO}_4$ , possível já acima de  $800^\circ\text{C}$ . No resfriamento torna-se anidrita II sendo distinta desta em função da presença de óxido de cálcio (cal livre) (JOHN e CINCOTTO, 2007; SINGH e MIDDENDORF, 2007).

A anidrita I ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{I}$ ) é obtida somente em temperaturas em torno de  $1000^\circ\text{C}$ .

O hemidrato existe sob duas formas:  $\alpha$  e  $\beta$ . A forma  $\beta$  é obtida pela calcinação, como comentado no parágrafo anterior. Já, o hemidrato  $\alpha$  é proveniente do processo de autoclavagem (SINGH e

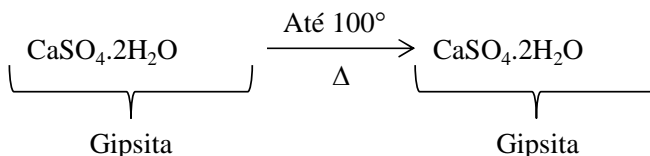
MIDDENDORF, 2007; CANUT, 2006). A Tabela 4 apresenta as diferenças entre as duas formas de hemidrato.

**Tabela 4 – Parâmetros distintos entre o hemidrato  $\alpha$  e  $\beta$**   
(KURYATNYK, 2007)

Parâmetros	$\alpha$ -Hemidrato	$\beta$ -Hemidrato
Dimensão dos cristais	Pequenos (10-20 $\mu$ m)	Muito pequenos (1-5 $\mu$ m)
Porosidade da matriz	Não porosa	Porosa
Superfície específica	Pequena	Grande
Grau de desestruturação da matriz	Baixa	Alta
Cinética de ganho de resistência	Baixa	Alta
Resistência final	Alta	Baixa

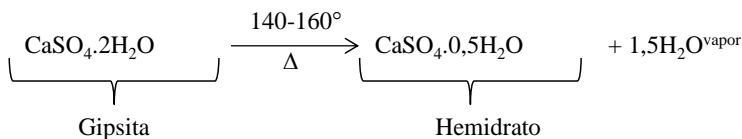
As reações de transformação do di-hidrato em hemidrato e anidrita são apresentadas a seguir:

O di-hidrato quando submetida ao aquecimento até 100°C libera a água livre existente (JOHN e CINCOTTO, 2007):



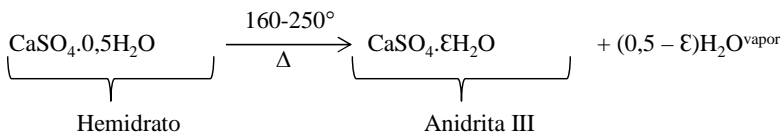
Equação 2.0

O hemidrato é o primeiro produto da desidratação da gipsita. Essa é a fase mais comum presente no gesso de construção e seu número de moléculas de água de cristalização varia de 0,15 a 0,66, tendo valor típico de 0,5:



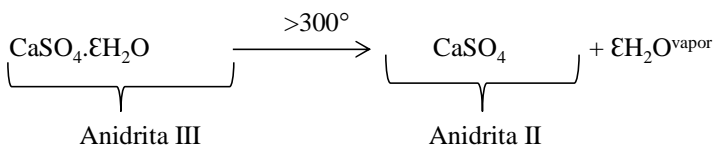
Equação 2.1

A anidrita III, ou anidrita solúvel, é a etapa intermediária entre o hemidrato e a anidrita II. A sua fórmula  $\text{CaSO}_4 \cdot \epsilon \text{H}_2\text{O}$  indica que esse produto constituinte possui um teor de água de cristalização variável entre  $0,06 < \epsilon < 0,11$  (JOHN e CINCOTTO, 2007):



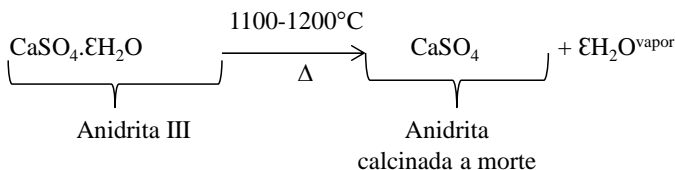
Equação 2.2

Em temperatura de  $350^\circ\text{C}$  tem-se a anidrita II. Se este produto está presente no gesso de construção preenche os poros do produto de hidratação do hemidrato acarretando em diminuição da porosidade e ganho de resistência (JOHN e CINCOTTO, 2007):



Equação 2.3

Anidrita calcinada à morte:

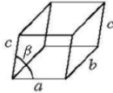





Equação 2.4

Nota-se que as distintas formas obtidas a partir da calcinação da gipsita tratam-se de diferentes tipos sulfatos de cálcio (di, Hemi, anidro), dependendo do seu grau de hidratação e cristalização. Assim sendo, nesta tese serão denominados de sulfatos de cálcio os diferentes produtos oriundos da calcinação.

Na Tabela 5 são mostradas as formas cristalinas em função do grau de hidratação e do tipo de sulfato de cálcio.

**Tabela 5 – Sistema cristalino dos sulfatos de cálcio**

Grau de hidratação	Sistema cristalino		Designação
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Gipsita/Gesso
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal		Hemidrato
$\text{CaSO}_4 \cdot \epsilon\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Anidrita III
$\text{CaSO}_4$	Ortorômbica	 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Anidrita II
$\text{CaSO}_4$	Cúbica	 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Anidrita I

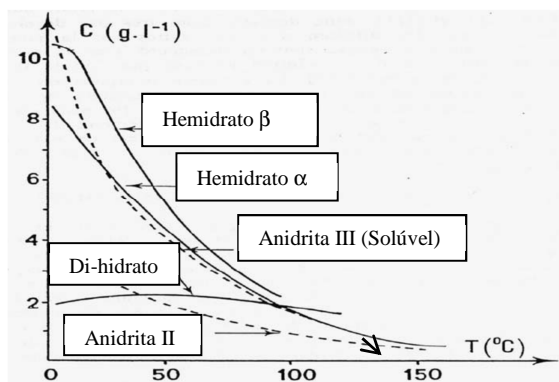
FONTE: KURYATNYK, 2007 e CALLISTER, 2002.

#### 2.4.1 Solubilidade di-hidrato, da anidrita e do Hemidrato

A solubilidade de cada forma de sulfato de cálcio é diferente em função da temperatura. A Figura 22 apresentada por Murat (1977) mostra a concentração dos diferentes sulfatos em g de sulfato anidro/litro de solução.

A solubilidade da anidrita II varia pouco com a temperatura, mantendo-se baixa e praticamente constante mesmo em temperatura elevada. Como o hemidrato não é estável em água, sua curva de solubilidade não corresponde a um equilíbrio termodinâmico entre cristais e solução. Uma solução saturada em hemidrato é inevitavelmente saturada em di-hidrato em temperatura inferior a 100°C, pois ocorre a deposição de cristais de gesso e não de cristais de hemidrato. Desta forma, é difícil conhecer a exata solubilidade do hemidrato, pois o gesso pode cristalizar antes mesmo que a dissolução do hemidrato seja completa. A solubilidade do hemidrato  $\alpha$ , que é melhor cristalizado e possui menor quantidade de defeitos, é inferior àquela do hemidrato  $\beta$ . As solubilidades dos hemidratos e das anidritas diminuem de forma marcante quando a temperatura se eleva. A partir de 100°C a anidrita tem forma termodinamicamente estável (MURAT, 1977).

Alves (2006) comenta que a solubilidade do sulfato de cálcio em água não é afetada significativamente por variações de pH, contudo, o mesmo autor aborda que outros íons presentes em uma solução podem acarretar em um aumento na sua solubilidade. Quanto maior a concentração de outros íons na solução maior a solubilidade do sulfato de cálcio.



**Figura 22 – Solubilidade da anidrita, hemidrato e gesso em função da temperatura (MURAT, 1977)**

## 2.4.2 Anidrita

Como exposto no item anterior a anidrita existe sob três formas cristalinas, sendo anidrita I com sistemas de cristais cúbicos mostrando-se praticamente insolúvel, anidrita II ortorrômbica de reação lenta e anidrita III instável em umidade tendo forma cristalina hexagonal. A hidratação da anidrita com água implica na formação do sulfato de cálcio dihidratado (gipsita), conforme reação abaixo (SIEVERT *et al.*, 2005):



Como a anidrita I e III tem comportamento instável e insolúvel, respectivamente, estudos normalmente são conduzidos com a anidrita II. O processo de conversão da anidrita II em gipsita é bastante lento, sendo que sua reatividade pode ser melhorada pela utilização de ativadores.

O tamanho cristal de di-hidrato é dependente do tipo de ativador utilizado e tem forte influência na resistência do produto endurecido, sendo função do tamanho dos poros formados e do tipo de porosidade. A quantidade de di-hidrato formado é também outro fator que influencia a resistência da com hidratada (EL HAJJOUI e MURAT, 1987).

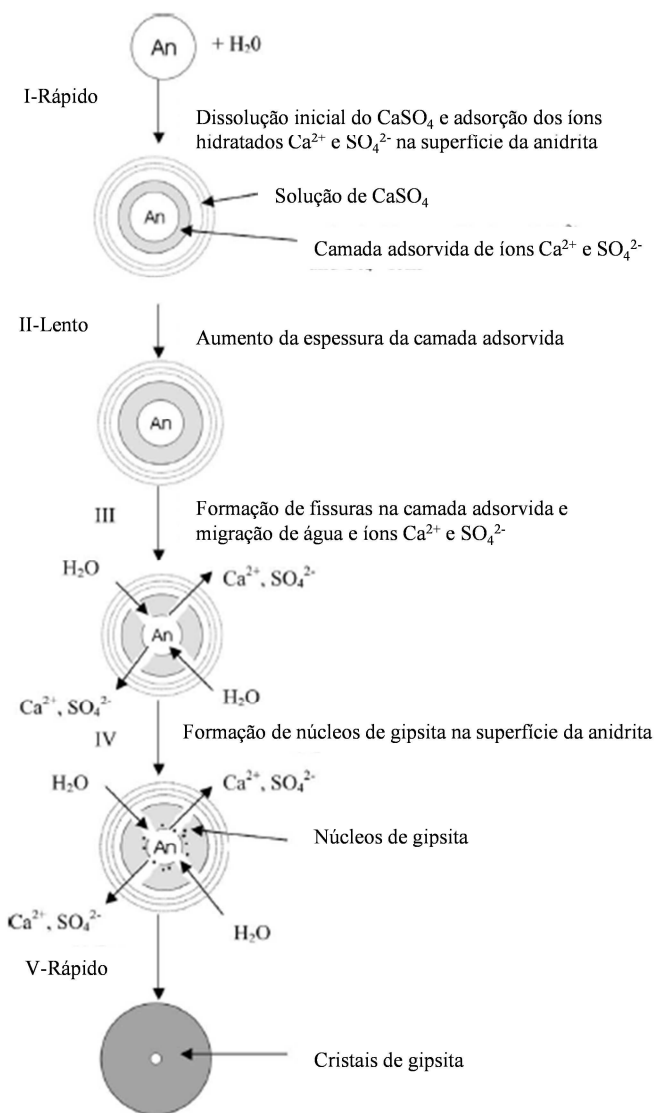
#### 2.4.2.1 Hidratação da Anidrita II

Sievert *et al.* (2005) propõem o mecanismo de hidratação da anidrita que é apresentada de forma sintetizada na Figura 23.

Uma vez que a anidrita entra em contato com a água inicia sua dissolução e promove-se uma solução saturada de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estes íons são hidratados na solução e adsorvidos na superfície da anidrita, isto acaba aumentando a área superficial. A largura da camada adsorvida aumenta ao longo do tempo. Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  movimentam-se em direção à solução formada e as moléculas de água tendem a interagir com a anidrita não hidratada.

A camada adsorvida aumenta até certo limite, fissuras são formadas, mas este processo é muito lento. Quando as moléculas de água atravessam as fissuras em direção à anidrita ainda anidra, com quantidade suficiente dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , se produz a nucleação do di-hidrato. Forma-se então uma grande quantidade de di-hidrato e a hidratação restante torna-se difícil. Esse processo de hidratação representa o lento processo de hidratação que ocorre com a anidrita II.





**Figura 23 – Hidratação da anidrita (SIEVERT *et al.*, 2005)**

#### 2.4.2.2 Reatividade da anidrita ortorômbica (anidrita II) e ativadores

Conforme Tabela 5 mostrada anteriormente, o sistema cristalino da anidrita II é ortorômbico. A dimensão dos canais da estrutura da anidrita ortorômbica é pequena para que a água possa ingressar. Isto não impede que a hidratação da anidrita II seja possível, mas ela é particularmente lenta quando de sua utilização com água pura. O emprego de ativadores é uma das formas de acelerar esta hidratação promovendo a formação do di-hidrato, este que é o produto responsável pela resistência em misturas a base de anidrita (SINGH e GARG, 1995). Os aceleradores são os produtos seguintes (MURAT; 1977 e GARCIA *et al.* ; 2007) :

- Componentes contendo  $\text{CO}_3$ :  $\text{Li}_2\text{CO}_3$
- Componentes contendo  $\text{SO}_4^{2-}$ : sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ), de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KHSO}_4$ ), de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), de zinco ( $\text{Zn}_2\text{SO}_4$ ), de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ) e ainda sulfatos duplos como  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ;
- Bases: cal,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e soda  $\text{NaOH}$ , e ;
- O clínquer de cimento Portland, escória granulada, o cimento de alto-forno, as cinzas volantes de lignina ricas em cal, os clínqueres com alto teor de sulfato.

A partir da utilização de sais formam-se fases transientes instáveis durante a hidratação, como por exemplo,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ , formados a partir da utilização em conjunto dos ativadores  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$ . Esses sais resultam na formação de centros de nucleação que são estabelecidos pela concentração de partículas coloidais dos ativadores nas moléculas de anidrita em solução insaturada. Esses centros servirão de suporte para o início da cristalização a partir do momento em que a solução estiver supersaturada. Os sais instáveis são decompostos em vários íons ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) juntando-se a água para formar anidrita em forma de agulhas, intercaladas com cristais prismáticos e tabulares, principalmente. Pode-se dizer que o papel dos ativadores é aumentar a taxa de dissolução da anidrita (SINGH e GARG, 1995).

A taxa de nucleação é bastante específica e depende do tipo de cátion metálico empregado com ativador químico para acelerar a pega e endurecimento da anidrita. O tamanho dos cristais de gesso formados a partir da hidratação da anidrita independe de sua taxa de crescimento, entretanto é extremamente dependente da taxa de nucleação (EL HAJJOUJI e MURAT, 1987). Singh e Garg (1995) comentam que

quando a taxa de nucleação é aumentada formam-se cristais de di-hidrato menores e a porosidade é reduzida, desta forma aumenta-se a resistência.

O sulfato de potássio e o carbonato de lítio são frequentemente utilizados para a ativação da anidrita. O  $K_2SO_4$  é considerado um dos mais eficazes aceleradores (RIDGE *et al.* (1960) *apud* SINGH e MIDDENDORF; 2007), aumentando sua taxa de dissolução. O mecanismo de ação dos ativadores, no caso dos sulfatos é a formação de um sal duplo. No caso do  $K_2SO_4$  o sal formado é do tipo singenita ( $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ ). Na presença de  $K_2SO_4$ , a hidratação da anidrita para a formação do di-hidrato é reforçada consideravelmente e a morfologia de cristalização do di-hidrato muda (MURAT; 1977, SCHAEFER *et al.*; 2010).

A utilização de escória granulada, além de favorecer a conversão da anidrita em di-hidrato, também atua quando a anidrita reage com o  $Al_2O_3$  da escória, na presença de  $Ca(OH)_2$  para formar a etringita ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). Além disso, a  $SiO_2$  da escória reage em presença de  $Ca(OH)_2$  formando C-S-H.

Os resultados obtidos por Emoto e Bier (2007) mostram que é possível controlar o início de pega e a taxa de hidratação em função da combinação de ativadores e retardadores. Esses autores estudaram o desenvolvimento do calor de hidratação em sistemas autonivelantes produzidos com cimento Portland (19%), cimento aluminoso (12%) e anidrita (7%). Utilizaram como ativador o carbonato de lítio ( $Li_2CO_3$ ) e como retardador o ácido cítrico. O retardador ácido cítrico tem como efeito aumentar o período de indução (dormência) na hidratação. Na Figura 24, mistura E2, pode-se visualizar que a ativação do  $Li_2CO_3$  resulta em um período de indução mais curto quando comparado àquele obtido na mistura E4, com ácido cítrico, tendo um período de indução bastante extenso, com término somente após 10 horas de hidratação. Observou-se que, além do ácido cítrico, o aditivo superplastificante também retardou a hidratação, já que o pico no estágio de aceleração (após período de indução) foi observado somente após 4 horas de ensaio (E5), enquanto a mistura sem este aditivo mostrou término do período de indução logo após 2 horas (E6).

A influência na resistência à compressão em função da dosagem do ativador  $Li_2CO_3$  em pastas produzidas com cimento aluminoso foi estudada por Matusinovic *et al.* (2003). O estudo mostra que esse tipo de acelerador auxilia no ganho de resistência principalmente nas primeiras 6 horas de hidratação (Figura 25). Quando este ativador não

foi utilizado, um significativo ganho de resistência ocorre somente a partir de 24 horas de hidratação. Desta forma, pode-se afirmar que o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  é importante quando existe a necessidade de ganho rápido de resistência mecânica nas primeiras horas.

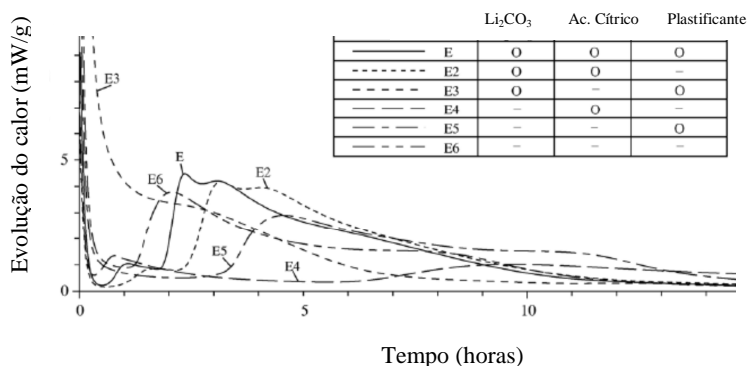


Figura 24 – Influência do carbonato de lítio, ácido cítrico e superplastificante na taxa de desenvolvimento do calor das argamassas autonivelantes (EMOTO e BIER; 2007)

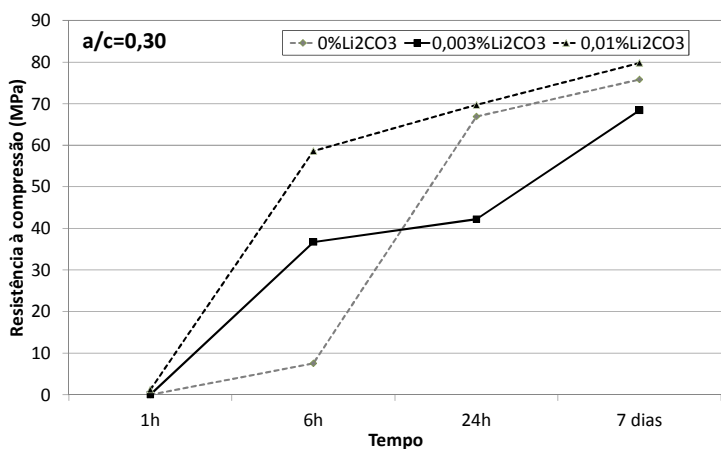


Figura 25 – Influência da dosagem em  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  na resistência à compressão em pastas de cimento aluminoso (MATUSINOVIC et al.; 2003)

## 2.5 GESSOS SINTÉTICOS

O gesso sintético ou gesso químico são sub-produtos provenientes dos processos industriais da produção do ácido fosfórico, do ácido fluorídrico, do ácido bórico e da dessulfurização dos gases de combustão.

Os gessos sintéticos são materiais alternativos ao gesso, oriundo da gipsita natural. Setores da construção civil, tal como a indústria cimenteira, bem como a agricultura, principalmente para correção do pH do solo, utilizam esses produtos. Isso é possível devido à sua similaridade quanto às propriedades físicas e químicas em relação à gipsita natural, principalmente o sub-produto do ácido bórico e fosfórico, borogesso e fosfogesso, respectivamente. Todavia, apesar de seu uso nessas áreas muitos estudos prosseguem a fim de viabilizar o desenvolvimento de novos materiais atuando como uma alternativa que é orientada pela sustentabilidade mediante a minimização do consumo de recursos naturais cada vez mais escassos.

Uma breve descrição dos principais gessos sintéticos é apresentada abaixo (CANUT, 2006):

### - Borogesso

A hidratação de minerais à base de boro, o qual tem um enorme potencial nas indústrias químicas para fabricação do ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) gera o resíduo borogesso. Este é constituído basicamente de di-hidrato, anidrido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e algumas impurezas.

### - Dessulfogesso

Di-hidrato produzido como subproduto de dessulfurização de gás de combustão. Este sistema é utilizado nas indústrias de queima de carvão para redução de emissão de dióxido sulfúrico. O dióxido sulfúrico e trióxido sulfúrico são os maiores poluentes do ar e são obtidos durante a combustão do carvão.

### - Fluorgesso

É um subproduto da produção de ácido hidrofúrico por meio do ataque de ácido sulfúrico no mineral composto por cálcio e flúor, também conhecido como fluorspar.

### 2.5.1 Fosfogesso

O fosfogesso é um resíduo gerado a partir da produção de ácido fosfórico ( $P_2O_5$ ) sendo obtido pela reação da rocha fosfática com o ácido sulfúrico (MAZZILLI *et al.*, 2000; SAUEIA *et al.*, 2006). Aproximadamente 69 milhões de toneladas de fosfogesso tem sido produzida pela indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil (MAZZILLI *et al.*, 2000), sabe-se que para a produção de 1 tonelada de fosfato produz-se 4 a 5 toneladas de fosfogesso (CANUT *et al.*, 2008). A produção brasileira de fosfogesso é de aproximadamente 4,5 milhões de toneladas por ano (CANUT *et al.*, 2008).

O fosfogesso é geralmente constituído de di-hidrato,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , e diferentes impurezas tais como  $P_2O_5$ , F e substâncias orgânicas (ácido fosfórico, fosfatos, fluoritas), que aderem à superfície dos cristais de di-hidrato ou podem substituí-los na matriz.

O fosfogesso é um material que pode conter elementos radioativos de ocorrência natural presentes na rocha matriz. Mazzilli *et al.* (2000) comentam que a rocha fosfática usada como matéria-prima para a produção do ácido fosfórico é enriquecida de urânio, tório e seus produtos de decaimento.

A radioatividade natural é constituída pela radiação cósmica e por radionuclídeos presentes na crosta terrestre. A radiação cósmica produz radionuclídeos denominados cosmogênicos, são eles o  $^3H$ ,  $^{10}Be$ ,  $^{14}C$ ,  $^{22}Na$  e  $^{38}S$ . Já os radionuclídeos de ocorrência natural podem ser divididos em dois grupos: aqueles que ocorrem isolados na natureza, a exemplo do  $^{40}K$ , e os que compõem as séries de decaimento radioativo do  $^{238}U$  e do  $^{232}Th$  (Eisenbud, 1987).

Mazzilli *et al.* (2000) comentam que concentrações relativamente elevadas de  $^{226}Ra$  dificultam a utilização do fosfogesso em construções ou outros fins específicos. Os autores ainda comentam que o uso do fosfogesso no Brasil ocorre principalmente na indústria cimentícia, na correção de solos para a agricultura e como filler na indústria de papel.

A concentração de  $^{226}Ra$ ,  $^{210}Pb$ ,  $^{210}Po$  e isótopos de urânio e tório foram mensurados por Mazzilli *et al.* (2000) em quatro diferentes fosfogessos (A, B, C, D) e suas rochas de origem (exceto D). Segundo a

Tabela 6, pode-se visualizar que a concentração de radionuclídeos varia muito conforme a rocha fosfática de origem, influenciando diretamente na sua concentração presente no fosfogesso gerado. Tanto a concentração média verificada no Fosfogesso A quanto em sua rocha de origem apresentou-se superior aos demais.

Já quando compara-se os valores obtidos dentre os fosfogessos (

Tabela 6), verifica-se que o D, tem menor concentração média. Os autores consideram que para o fosfogesso D a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  é bastante similar àquela observada em gipsita natural.

A faixa de concentração dos radionuclídeos no estudo de Mazzilli *et al.* (2000) com os fosfogessos é extensa, a exemplo do  $^{226}\text{Ra}$  que variou entre 22-695 Bq/kg e do  $^{232}\text{Th}$  entre 7-182 Bq/kg.

A partir desses resultados conclui-se que tanto a rocha fosfática quanto o fosfogesso gerado apresentam concentrações de elementos radioativos, sendo esta, totalmente variável conforme a fonte.

**Tabela 6 – Concentração média (Bq/kg) de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  e isótopos de urânio e tório em fosfogesso e sua rocha fosfática de origem obtida por espectrometria gama**

	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}$	$^{210}\text{Po}$
FG A	695	175	894	42	48	560	148	135	677
Rocha A	1121	245	1477	1128	1274	1206	273	255	1472
FG B	100	156	116	17	22	123	94	97	124
Rocha B	140	256	240	164	178	222	286	282	213
FG C	266	174	275	41	46	310	182	200	303
Rocha C	407	244	510	434	478	527	300	282	672
FG D	22	7	47	11	13	15	7	20	53
Rocha D	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FONTE: MAZZILLI *et al.*, 2000.

Canut *et al.* (2008) avaliaram a concentração de radionuclídeos presentes em fosfogesso proveniente da produção de ácido fosfórico, designado de não tratado. Ainda, estudaram o fosfogesso tratado a partir de calcinação à 160°C durante 1 hora e gesso comercial de construção. Os resultados mostram uma maior concentração de elementos radioativos no fosfogesso (tratado e não tratado) em relação ao gesso de construção (Tabela 7).

Evidenciaram que o conteúdo de tório nas amostras de fosfogesso (tratado e não tratado) é superior ao de urânio. Os autores atribuem o alto conteúdo deste elemento devido ao fato de que as rochas fosfáticas brasileiras são provenientes de depósitos ígneos de fosfato, esses que possuem altos níveis de cério e tório. O conteúdo de urânio presente no fosfogesso foi inferior ao de tório (Tabela 7). No estudo não foi

apresentado nenhum comparativo a fim de verificar qual seria o impacto dessas concentrações radioativas obtidas com o fosfogesso.

**Tabela 7 – Concentração radioativa do fosfogesso e gesso de construção obtida por espectometria gama**

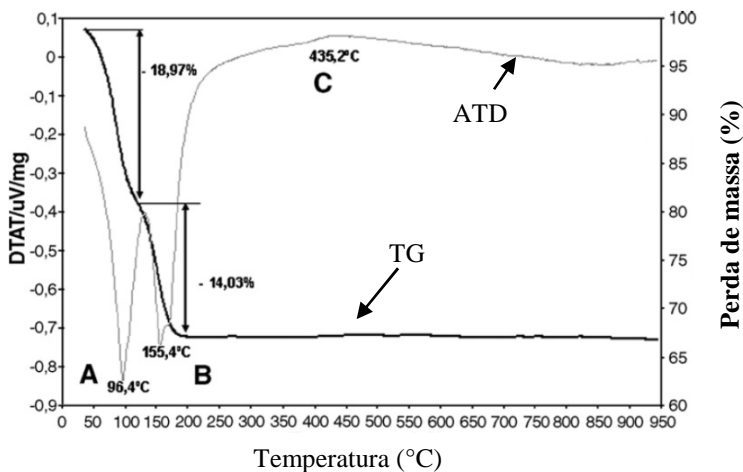
	Concentração radioativa (Bq/kg)						Teor (µg/g)	
	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>228</sup> Ra	<sup>224</sup> Ra	<sup>212</sup> Pb	<sup>212</sup> Bi	U	Th
FG não tratado	467 ±10	367 ±5	224 ±15	208 ±6	216 ±3	231 ±10	5 ±2,3	55,5 ±3,6
FG tratado	586 ±14	395 ±5	266 ±12	257 ±6	267 ±3	273 ±10	5,2 ±1,7	65,9 ±3
Gesso	2	4	<3	<3	<3	<3	<0,2	<0,7
construção	±1	±2						

FONTE: CANUT *et al.*; 2008.

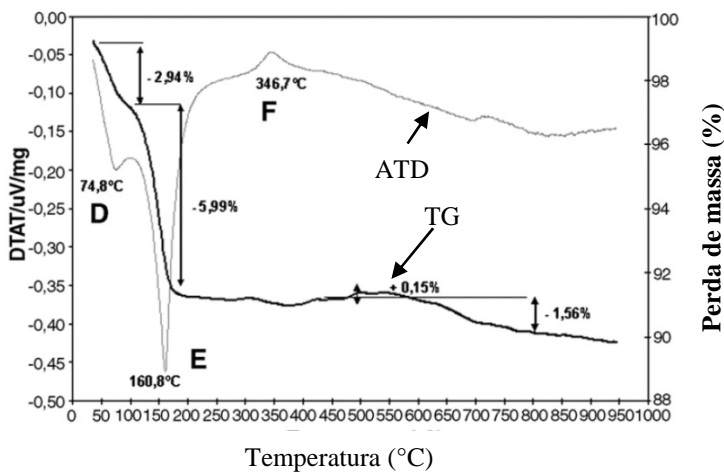
Canut *et al.* (2008) realizaram a análise microestrutural do fosfogesso não tratado e do gesso comercial de construção. A curva termogravimétrica do fosfogesso (Figura 26a) mostra uma perda de massa de aproximadamente 33% devida principalmente à evaporação da água. Esse valor é muito superior ao obtido em amostra de gesso de construção (Figura 26b) sendo justificado pelo alto conteúdo de água presente no fosfogesso in natura, sem prévia secagem.

A desidratação do fosfogesso e formação do hemidrato é representada pelos picos endotérmicos à 96°C e 155°C. Já o pico exotérmico à temperatura de 435°C corresponde à formação da anidrita II. Os picos endotérmicos à 74°C e 160°C correspondem à perda de água livre e água quimicamente ligada, respectivamente, do gesso de construção (Figura 26b). O pico à 346°C indica a transição cristalina da forma anidra (anidrita III-anidrita II) do gesso. Os autores comentam que os resultados da análise térmica mostram que com o aquecimento do fosfogesso à aproximadamente 160°C obtêm-se propriedades físicas bastante semelhantes ao gesso de construção.





(a)

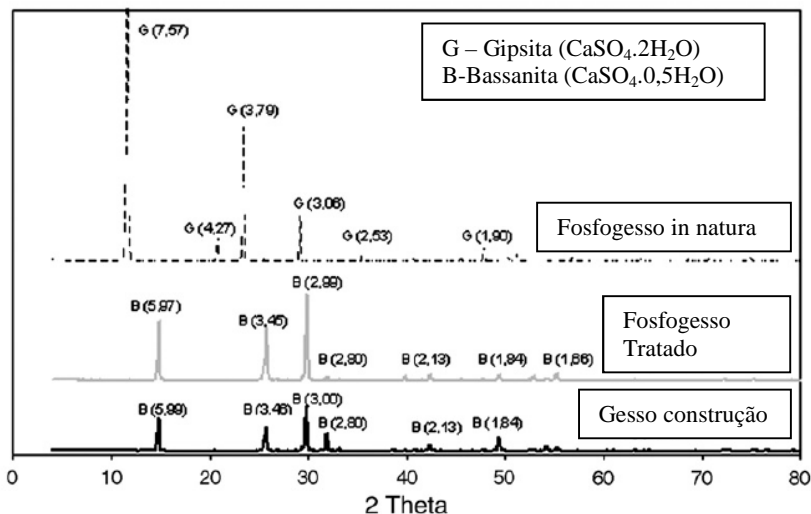


(b)

**Figura 26 –Termogravimetria do fosfogesso não tratado (a) e do gesso de construção (b) (CANUT *et al.*, 2008)**

Canut *et al.* (2008) executaram um tratamento térmico aquecendo o fosfogesso durante 1 hora à 60°C, com posterior peneiramento e subsequente aquecimento à 160°C por mais 1 hora. Nesse fosfogesso tratado realizaram ensaio de difração de raios X identificando fases

cristalinas de di-hidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e principalmente bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), como apresentado na Figura 27. Os autores concluem que propriedades mineralógicas similares ao gesso de construção são obtidas a partir do tratamento térmico do fosfogesso, sendo desta forma importante quando se deseja valorizar o fosfogesso para esta aplicação.



**Figura 27 – Difratometria de raios-X do fosfogesso in natura, fosfogesso tratado e gesso de construção (CANUT *et al.*, 2008)**

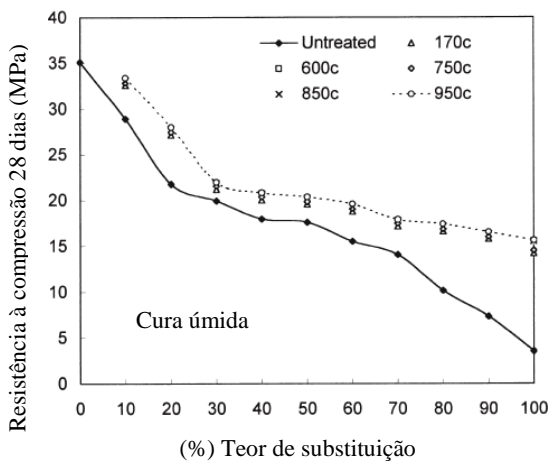
Existem muitas pesquisas buscando a valorização do fosfogesso em materiais de construção, concretos e argamassas. Smadi *et al.* (1999) estudaram a utilização do fosfogesso em argamassas. Para o estudo, o fosfogesso foi calcinado em temperatura de 170, 600, 750, 850 e 950°C durante 3 horas, sendo avaliado de duas formas: lavado com água e não lavado.

Na Figura 28 são apresentadas as resistências à compressão de argamassas preparadas com cimento Portland e fosfogesso (calcinado, não lavado e não tratado) em diferentes teores de substituição (0% a 100%) após 28 dias de cura ao ar e úmida. As curvas indicam um significativo aumento na resistência à compressão com o tratamento do fosfogesso. Os valores máximos foram obtidos em temperatura de calcinação de 850°C e 950°C. Observa-se que a calcinação promove resistências maiores do que aquelas obtidas com o fosfogesso sem tratamento. Maiores teores de substituição do cimento Portland pelo

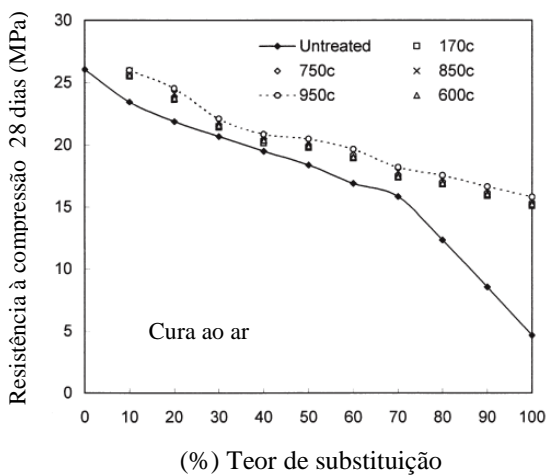
fosfogesso acarretam em menores resistências. Em condição de cura úmida essa substituição tem um efeito mais sutil, principalmente quando se utiliza fosfogesso calcinado. A cura úmida promove resistências mais baixas em comparação aos resultados com cura realizada ao ar.

O efeito da lavagem do fosfogesso não exerce grande influência sobre a resistência à compressão nas argamassas,

Figura 29, indicando claramente que a melhoria nas propriedades mecânicas deve-se ao tratamento térmico.

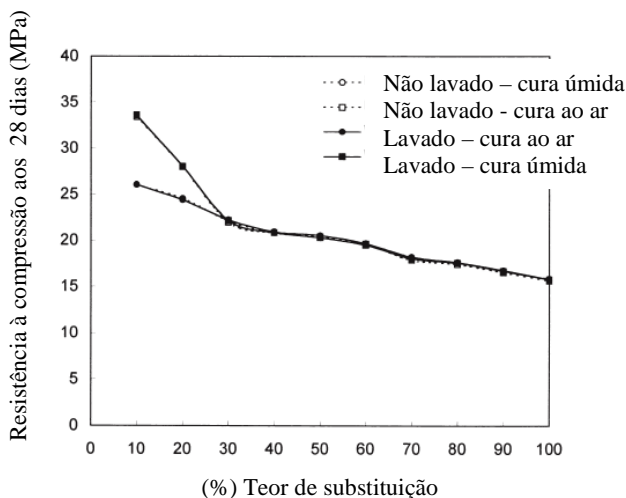


(a)



(b)

**Figura 28 – Efeito do fosfogesso purificado em substituição ao cimento Portland na resistência à compressão de argamassas curadas em cura úmida (a) e cura ao ar (b) durante 28 dias (SMADI *et al.*, 1999).**



**Figura 29 – Efeito da substituição do cimento Portland por fosfogesso, calcinado lavado e não lavado, na resistência à compressão de argamassas curadas durante 28 dias ao ar e cura úmida (SMADI *et al* ; 1999).**

O potencial uso do fosfogesso juntamente com cinza volante e cal hidratada em materiais de construção foi investigado por Degirmenci (2008). O percentual utilizado de fosfogesso variou de 0 a 50%, da cinza volante 40 a 90% e da cal hidratada manteve-se em 10% para todas as misturas (Tabela 8). O fosfogesso foi utilizado nas misturas em seu estado natural (sem beneficiamento) e depois de calcinado à 150°C por 2 horas. Como pode ser visualizado na

Tabela 9, a absorção de água das amostras estudadas com fosfogesso não beneficiado manteve-se entre 28% e 40%, todavia quando se utilizou fosfogesso calcinado os valores de absorção permaneceram entre 10% e 23%. A absorção por parte do fosfogesso diminuiu após o processo de calcinação, contudo quanto maior o teor de fosfogesso maior é a absorção.

**Tabela 8 – Misturas com fosfogesso estudadas por Degirmenci (2008)**

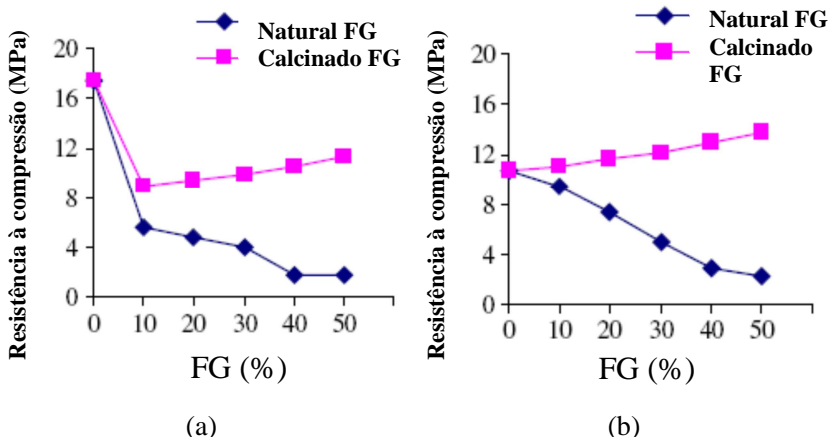
Mistura	% Fosfogesso	Cinza volante (%)	Cal hidratada (%)	Fosfogesso (%)
1	0	90	10	0
2	10	80	10	10
3	20	70	10	20
4	30	60	10	30
5	40	50	10	40
6	50	40	10	50

**Tabela 9 – Absorção de água do fosfogesso utilizado em cada mistura (DEGIRMENCI, 2008)**

Mistura	Fosfogesso não calcinado (%)	Fosfogesso calcinado (%)
1	28	10
2	30	12
3	37	15
4	38	17
5	40	19
6	40	23

A resistência à compressão diminuiu em função do aumento do teor de fosfogesso não beneficiado (Figura 30), comportamento observado em todas as amostras em ambos os tipos de cura estudados (cura úmida e ao ar). A menor resistência aos 28 dias foi obtida quando utilizado 50% de fosfogesso não beneficiado. Entretanto, ocorre uma melhoria no desempenho mecânico quando utilizado o fosfogesso calcinado, quanto maior o percentual de fosfogesso calcinado (50%) maior a resistência à compressão. Esses resultados demonstram que a calcinação do fosfogesso beneficia e favorece melhores resultados mecânicos e estão em acordo aos menores valores de absorção apresentados na

Tabela 9. Degirmenci (2008) comenta que as condições de cura têm uma grande influência nos resultados de resistência à compressão, pois a cura úmida acarretou em valores inferiores.

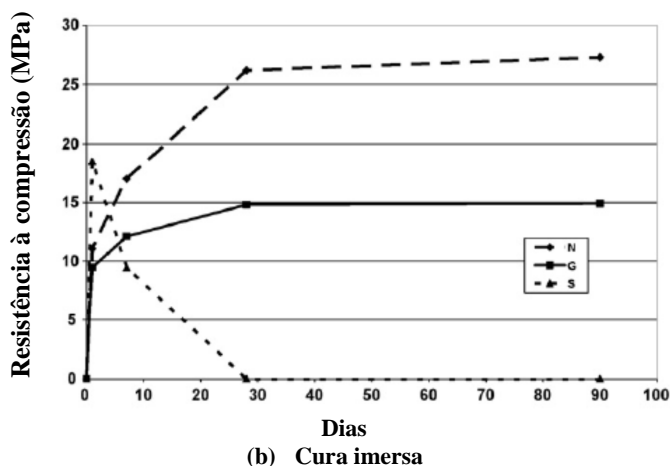
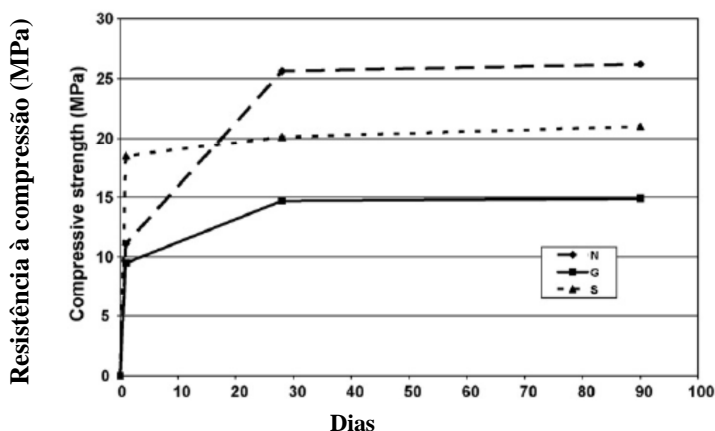


**Figura 30 – Resistência à compressão das misturas à base de fosfogesso calcinado e não calcinado em dois métodos de cura: úmida (a) e ao ar (b) (DEGIRMENCI; 2008)**

Kuryatynik *et al.* (2008) estudaram a valorização de dois tipos de fosfogesso (G e S) e um tipo de gipsita natural (N) juntamente com clínquer sulfoaluminoso numa relação de 70/30 (fosfogesso ou gipsita natural/clínquer sulfoaluminoso). Foram produzidas argamassas com fosfogesso, areia e água, moldadas em corpos de prova de dimensão 4x4x16cm. As argamassas foram curadas de duas formas: em plásticos estanques imersas em água e ao ar à temperatura de 20°C. Na

Figura 31 observa-se que as condições de cura influenciam nos resultados de resistência à compressão, já que a argamassa produzida com o fosfogesso tipo S não apresenta desempenho mecânico com cura imersa, fato identificado visualmente com a observação de largas fissuras a partir dos 7 dias. A resistência à compressão obtida com fosfogesso foi inferior àquela com gipsita natural, entretanto dentro de limites que os autores consideraram como aceitáveis.

Os autores assumem que se obteve um aglomerante hidráulico com fosfogesso G e a gipsita natural (N) já que a resistência não decresceu ao longo do tempo quando os corpos-de-prova foram imersos em água durante o período especificado de cura.



**Figura 31 – Efeito do tipo de cura sobre a resistência à compressão em aglomerantes hidráulicos com gesso natural (N) e fosfogesso G e S. (KURYATINYK *et al.*; 2008)**

O resultado da difração de raios X mostra que o principal hidrato formado após 1 dia de cura foi a etringita, as intensidades registradas foram bem próximas em todas as amostras. As fissuras observadas na amostra com fosfogesso S, não são atribuídas a uma grande quantidade de etringita cristalizada, mas podem ser atribuídas a uma diferente cristalização formada.



Alguns pesquisadores conduziram seus trabalhos na obtenção de diferentes tipos de sulfato de cálcio a partir do beneficiamento do fosfogesso. Singh e Garg (2000) estudaram a valorização do fosfogesso para a produção da anidrita por meio de sua calcinação à temperatura entre 500-1000°C. Essa anidrita proveniente da calcinação do fosfogesso é denominada de fosfoanidrita. Os autores comentam que o fosfogesso é rico em sulfato de cálcio contendo impurezas como fosfatos e fluoretos, que não podem ser removidos por lavagem e/ou tratamentos químicos, entretanto, em elevadas temperaturas essas impurezas tornam-se inertes.

A micrografia da fosfoanidrita obtida em temperatura de 1000°C é apresentada Figura 32. Observa-se o aparecimento de cristais euédricos (cristais bem formados com faces nítidas) e anédricos prismáticos e rômnicos com uma estrutura em flocos aglutinando os grãos de anidrita.



**Figura 32 – Micrografia da fosfoanidrita obtida por calcinação à 1000°C (SINGH e GARG; 2000)**

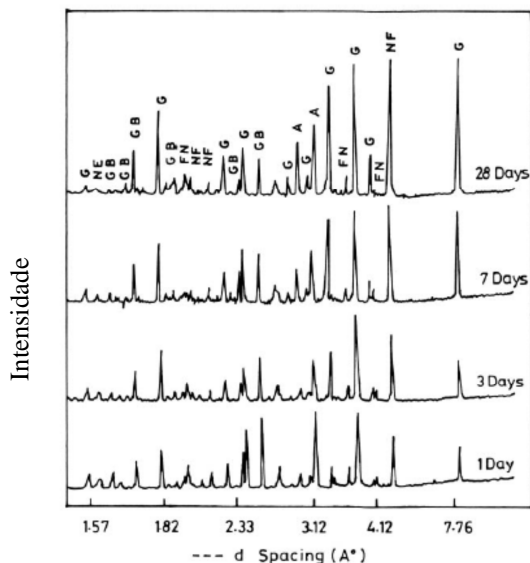
Resultados de resistência à compressão, utilizando 5 tipos de ativadores, obtidos em amostras produzidas com a fosfoanidrita obtida em temperatura de 1000°C são apresentados na Tabela 10. Na mesma tabela, ainda são apresentados o tempo de início de pega obtido com cada um dos ativadores.

Os autores comentam que conforme a ASTM:C1 (1993) o tempo de pega do gesso anidrita deve estar dentro do limite de  $200 \pm 360$  min, faixa que a fosfoanidrita atingiu com todos os ativadores testados, mostrando-se útil como material para rápido desmolde. A máxima resistência à compressão foi atingida com a utilização dos ativadores  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$ . Entretanto, melhores valores de resistência à compressão após 1 dia de cura foram verificados com os ativadores  $\text{Ca}(\text{OH})_2(3\%) + \text{CaCl}_2(0,5\%) + \text{NaSO}_4(2\%)$  (SINGH e GARG, 2000).

**Tabela 10 – Tempos de início de pega e resistência à compressão das amostras de fosfoanidrita em função de distintos ativadores (SINGH e GARG, 2000)**

Ativador químico (% massa)	Tempo de início de pega (min)	Compressão (MPa)			
		1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	-	-	-	-
1	275	1,35	5,50	5,80	24,30
2	260	1,30	5,40	8,60	32,23
3	240	5,20	9,62	15,20	36,00
$\text{Ca}(\text{OH})_2(3\%) + \text{CaCl}_2(0,5\%) + \text{NaSO}_4(2\%)$	200	13,16	18,42	28,70	37,20
$\text{Ca}(\text{OH})_2(3\%) + \text{CaCl}_2(0,5\%) + \text{NaSO}_4(2\%)$	180	12,30	20,70	23,70	36,00
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(1\%) + \text{K}_2\text{SO}_4(1\%)$	260	2,10	13,00	3,30	32,90
$\text{Na}_2\text{SO}_4(1,5\%) + \text{FeSO}_4(0,5\%)$	200	5,50	12,50	25,30	38,90

A difração de raios X (Figura 33) mostra a formação da glauberita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ), ferrinatrila ( $\text{Na}_3\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), di-hidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) na amostra em que foram utilizados os ativadores  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$ . Foram verificados picos mais intensos da ferrinatrila e do di-hidrato e menos intensos para a glauberita e anidrita em um maior período de hidratação da fosfoanidrita.



**Figura 33 – Difratomogramas da fosfoanidrita em idades de 1 dia, 3, 7 e 28 dias na presença dos ativadores  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$ . (G=di-hidrato, NF= $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , FN=ferrinatrita ( $\text{Na}_3 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), GB=glauberita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ )) (SINGH e GARG, 2000)**

Singh e Garg (2000) apontam possíveis explicações para o mecanismo de transformação da fosfoanidrita em gipsita na presença dos ativadores químicos sulfato de sódio+sulfato ferroso: a) os ativadores químicos podem retardar a evaporação da água devido a uma redução na pressão de vapor e, desta forma, uma maior quantidade de água fica disponível por um maior período de tempo facilitando uma melhor hidratação e; b) a solubilidade da fosfoanidrita aumenta em solução de sulfato assim, a hidratação aumenta com uma rápida cristalização do di-hidrato a partir da solução de sulfato de cálcio.

A obtenção de uma alta resistência com a fosfoanidrita é resultado provável da formação de di-hidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) mediante a formação intermediária de sais instáveis tais como, a ferrinatrita ( $\text{Na}_3\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e glauberita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ). Esses sais são formados quando existe uma alta concentração de partículas coloidais dos ativadores na superfície da fosfoanidrita em uma solução não saturada. São formados núcleos de cristalização de di-hidrato quando a solução torna-se supersaturada. Os sais instáveis se

decompõem nos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{SO}_4$  e combinam-se com água e fosfoanidrita formando cristais prismáticos, tabulares e rômnicos. Os ativadores tendem a aumentar a taxa de dissolução da fosfoanidrita mediante a formação de componentes intermediários. A transformação da fosfoanidrita em gesso envolve os processos de dissolução-nucleação-crescimento.

Garg *et al.* (2009) beneficiaram o fosfogesso com o objetivo da produção do hemidrato  $\alpha$ . Utilizaram os seguintes procedimentos para a redução das impurezas contidas no fosfogesso: mistura com água para a solubilização das impurezas; peneiramento úmido e retirada da fração grosseira; centrifugação da suspensão de gesso para remoção das impurezas solúveis em água; secagem em temperatura entre 110°-120°C. Após esse processo de beneficiamento, a quantidade das impurezas contidas no fosfogesso foi reduzida conforme Tabela 11.

**Tabela 11 - Composição química do fosfogesso sem beneficiamento e após beneficiamento**

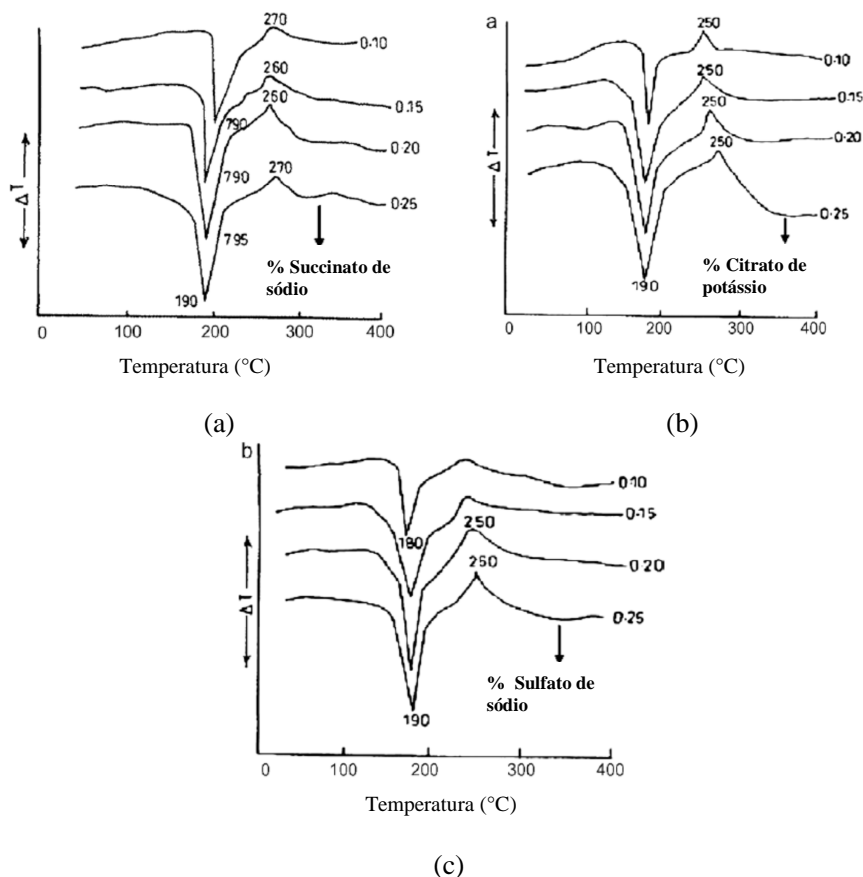
Constituintes (%)	Fosfogesso não beneficiado	Fosfogesso beneficiado	IS 12679
			(1989) Limites p/ fosfogesso
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,56	0,24	Máx. 0,40
F	0,35	0,20	Máx. 0,40
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0,40	0,03	Máx. 0,30
Matéria orgânica	0,059	0,02	Máx. 0,40
$\text{SiO}_2$	0,90	0,85	
CaO	31,50	32,0	
MgO	0,053	0,051	
$\text{SO}_3$	45,10	45,90	
Perda ao fogo	19,80	-	
pH	4,0	6,5	Min. 5,0

FONTE: GARG *et al.*; 2009.

Após beneficiado o fosfogesso foi adicionado em um volume determinado de água formando-se uma espécie de lama de gesso. Nessa lama de gesso os seguintes aditivos foram adicionados separadamente em concentração de 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25%: succinato de sódio, citrato de potássio e sulfato de sódio. Esses sais ativam a desidratação do fosfogesso. A lama de gesso foi submetida a uma pressão de vapor de 1,75  $\text{Kg/cm}^2$  (condições de autoclave), sendo posteriormente filtrado e

seco à temperatura de 130°C. A utilização de um moinho de bolas gerou uma área superficial superior a 300m<sup>2</sup>/kg.

A formação do hemidrato  $\alpha$  a partir do fosfogesso é confirmada pelos resultados da análise termogravimétrica (Figura 34). Um longo pico endotérmico à temperatura de 180-190°C caracteriza a formação do hemidrato  $\alpha$ . Este pico endotérmico é seguido de um pequeno pico exotérmico à 250-270°C devido a transformação do hemidrato em anidrita solúvel. A intensidade do pico endotérmico cresce com o aumento da concentração do aditivo succinato de sódio (Figura 34a). Em concentração de succinato de sódio de 0,20% o pico endotérmico tem máxima intensidade confirmando a máxima formação do hemidrato  $\alpha$  a partir do fosfogesso. Quando se adiciona citrato de potássio e sulfato de sódio, a intensidade do pico endotérmico do hemidrato  $\alpha$  e o pico exotérmico da anidrita solúvel aparecem em temperaturas próximas, entretanto ocorre o decréscimo da intensidade dos picos concluindo-se que ocorreu uma menor formação de hemidrato  $\alpha$  quando comparado ao formado com o aditivo succinato de sódio (GARG *et al.*; 2009).



**Figura 34 – Resultados da análise termogravimétrica do hemidrato  $\alpha$  produzido a partir do fosfogesso com diferentes concentrações de aditivos (GARG *et al.*; 2009)**

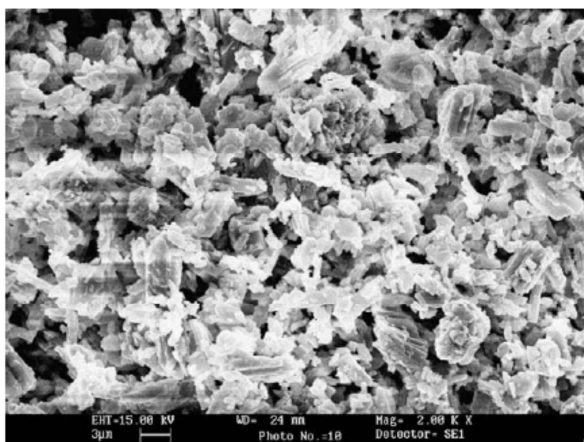
As intensidades das alterações térmicas podem ser correlacionadas com a resistência à compressão do hemidrato  $\alpha$  produzido a partir do fosfogesso, pois onde foram observados os picos máximos de intensidade com o aditivo succinato de sódio encontram-se também os maiores valores de resistência e densidade (Tabela 12).

A microscopia do hemidrato  $\alpha$  com 0,20% de succinato de sódio mostra a maior parte dos cristais com forma prismática colunar, hexagonal e tabular, intercalado com cristais euédricos (cristais bem formados com faces nítidas) e pequenas lascas (Figura 35).

**Tabela 12 – Propriedades físicas do hemidrato  $\alpha$  produzido com fosfogesso**

Aditivo	Consistência IS 031:1991 (%)	Início de pega (min)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Resistência compressão (MPa)
Sem aditivo	58	10	1200	15
Succinato de sódio	35	34	1310	28,58
Citrato de potássio	38	32	1280	23,70
Sulfato de sódio	40	20,5	1270	20,60

FONTE: GARG *et al.*; 2009.



**Figura 35 – Microestrutura do hemidrato  $\alpha$  produzido com fosfogesso e 0,20% de succinato de sódio (GARG *et al.*; 2009)**

## 2.5.2 Síntese sobre fosfogesso

O processo de calcinação do fosfogesso permite obter diferentes tipos de sulfatos de cálcio. Os resultados da termogravimetria apresentados no estudo de Canut *et al.* (2008) permitiram verificar que em temperatura de calcinação igual a 346°C ocorre a transição cristalina da anidrita tipo III para a anidrita tipo II. Pode-se então concluir que

temperaturas inferiores a esta acarretarão na produção de uma anidrita instável e solúvel (anidrita III).

Alguns elementos radioativos de origem natural, presentes na rocha matriz, podem ser encontrados no fosfogesso, sendo estes totalmente dependentes da rocha matriz e do processo de produção.

Impurezas como fosfatos e fluoretos podem estar presentes no fosfogesso e processos de tratamento para eliminá-las, tais como lavagem e/ou tratamentos químicos, não são eficazes (SINGH e GARG, 2000). A partir da revisão pode-se perceber que a melhor forma de tratamento é a calcinação em temperaturas elevadas, a fim de tornar as impurezas inertes.

De forma geral, materiais de construção produzidos com fosfogesso tem desempenho mecânico inferior aos elaborados com gipsita natural. Maiores percentuais de substituição do cimento Portland por fosfogesso acarretam em decréscimo na resistência mecânica.

Contudo, a calcinação do fosfogesso em alta temperatura melhora a resistência mecânica de materiais de construção com ele produzidos. O estudo de Smadi *et al.* (1999) mostrou que quando as argamassas foram produzidas com fosfogesso calcinado em temperatura de 850°C e 950°C melhores resistências à compressão foram determinadas. Entretanto a resistência à compressão obtida com fosfogesso calcinado em 170, 600 e 750°C foi também muito próxima àquelas obtidas em temperaturas mais altas.

Diferentes formas de sulfato de cálcio são obtidas a partir do fosfogesso. Singh e Garg (2000) obtiveram anidrita com a calcinação na faixa de temperatura entre 500-1000°C. Garg *et al.* (2009) produziram hemidrato- $\alpha$  em condição de autoclave (temperatura e pressão controlados).

Ativadores químicos podem beneficiar maiores resistências mecânicas em materiais elaborados com anidrita. Amostras com os ativadores químicos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$  apresentaram melhor resistência à compressão aos 28 dias. Todavia, melhoria em idades iniciais ocorreram com os ativadores  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaSO}_4$ .

A partir dos estudos, nota-se que o processo de cura mais indicado é a cura ao ar. Haja vista que a cura úmida acarretou em desempenho mecânico inferior.



## 2.6 CIMENTO PORTLAND

A hidratação do cimento Portland é ainda considerada um processo complexo em função, principalmente, das diferentes fases presentes em sua constituição, sendo os silicatos de cálcio,  $C_3S$  e  $C_2S$ , o aluminato de cálcio ( $C_3A$ ) e a ferrita ( $C_4AF$ ). Estes compostos são formados a partir da calcinação do calcário e argila, fontes de  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ , devidamente dosados e homogeneizados, resultando no clínquer. O sulfato de cálcio é adicionado em pequena quantidade, com a finalidade de regularizar o tempo de início das reações do aglomerante com água (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

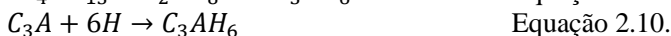
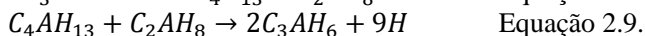
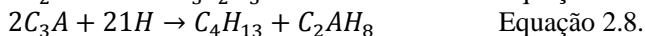
Os principais produtos da hidratação do cimento são o gel de C-S-H e o hidróxido de cálcio, originados dos silicatos, acompanhados de etringita e monossulfato em menores quantidades, provenientes dos aluminatos.

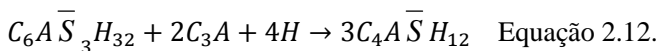
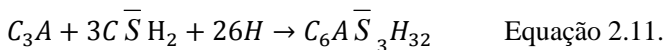
O  $C_3S$  é o composto mais importante do cimento Portland para o desenvolvimento da resistência no primeiro mês, enquanto o  $C_2S$  reage mais lentamente e contribui com a resistência em longo prazo (BISHOP *et al.*, 2003).

A velocidade de reação do  $C_3A$  é superior à do  $C_3S$ , e sua reação com água gera cristais hexagonais metaestáveis,  $C_4AH_{13}$  e  $C_2AH_8$  que podem se transformar em uma fase cúbica termodinamicamente estável,  $C_3AH_6$ , que tem resistência superior. Quando a solução está saturada de cal, a fase  $C_2AH_8$  reage com o  $Ca(OH)_2$  para formar o  $C_4AH_{13}$  ou  $C_3AH_6$  (RAMACHANDRAN, 1992).

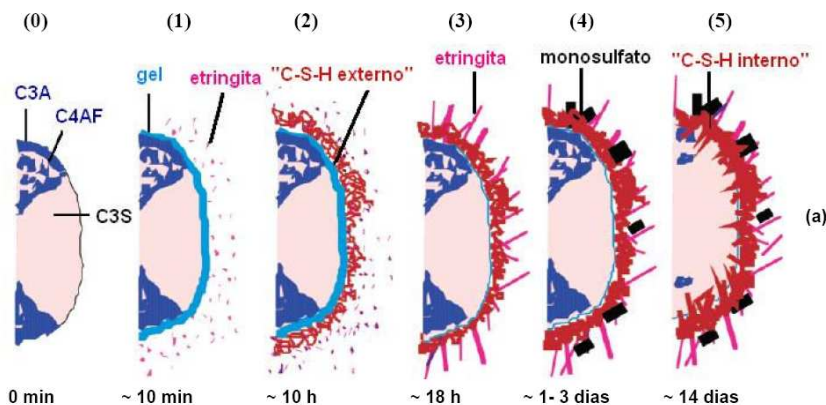
A presença do sulfato de cálcio permite a desaceleração da rápida reação dos aluminatos com água, evitando a pega rápida devido à formação da etringita (AFt),  $C_6AS_3H_{32}$ . Havendo desequilíbrio entre a reatividade do  $C_3A$  e a taxa de dissolução do sulfato de cálcio, pequenas quantidades de monossulfato (AFm) –  $C_4ASH_{12}$  – podem ser formadas (ODLER, 1998).

As reações de hidratação do cimento Portland são apresentadas a seguir:





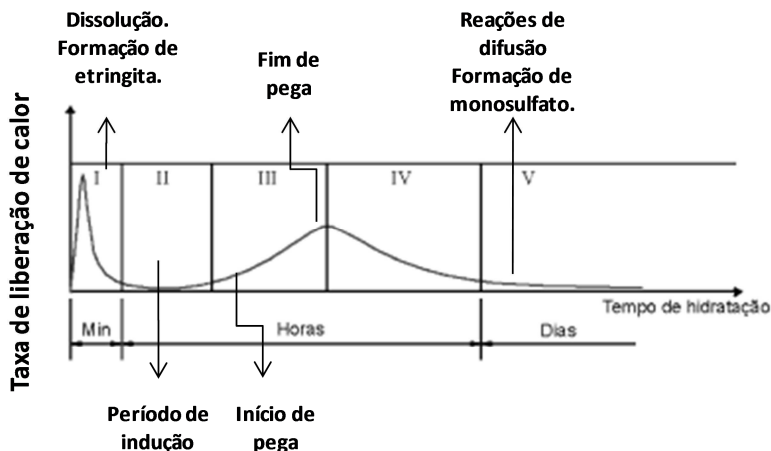
O mecanismo de hidratação do cimento Portland está representado na Figura 36. Inicialmente encontra-se o grão de cimento ainda não hidratado, anidro (0). Após seu contato com água ocorre a formação de um gel amorfo de C-S-H e pequenos cristais de etringita, presentes essencialmente na solução, os quais serão responsáveis pelo período de dormência, pois o gel formado reduz a facilidade de hidratação do restante do grão anidro (1). A retomada da reação de hidratação se dá pela formação mais acentuada de C-S-H externo e etringita, distantes aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  da superfície do grão (2). A hidratação prossegue e surgem cristais aciculares de etringita, a solução difunde-se através dos hidratos mais densos e o C-S-H começa a formar-se internamente (3). No decorrer da hidratação, a etringita converte-se em monossulfoaluminato (4). Finalmente, ocorre a produção de uma quantidade significativa de C-S-H interno, preenchendo o espaço entre o grão anidro e a camada externa.



**Figura 36 – Mecanismo de hidratação do grão de cimento Portland (TAYLOR, 1990)**

Paralelamente ao desenvolvimento dos hidratos do cimento ocorre a liberação de calor que é específica para cada fase (Figura 37). Após o contato do cimento com a água ocorre alta liberação de calor (I), seguida de uma baixa constante da quantidade de calor liberada, correspondente ao período de dormência (II). Em seguida ocorre a

retomada da aceleração da hidratação, associada a uma forte evolução de calor (III). Por fim, observa-se a desaceleração das reações de hidratação do cimento e, portanto o decréscimo do calor liberado (IV e V).



**Figura 37 – Desenvolvimento do calor do cimento Portland (adaptado de ESPING, 2007)**

O período de **pré-indução (I)** inicia logo após o contato do cimento Portland com água, durando alguns minutos. Nessa fase ocorre uma rápida dissolução dos álcalis presentes no cimento, tais como  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $SO_4^{2-}$  na solução. Logo em seguida, ocorre a dissolução do sulfato de cálcio até a saturação com liberação de íons  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ . Prosseguindo a hidratação, ocorre a dissolução das fases anidras  $C_3S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ , ingressando íons silicato na solução. A maior parcela de íons  $Ca^{2+}$  e  $OH^-$  é fornecida pelo  $C_3S$  já que a taxa de evolução de hidratação do  $\beta C_2S$  é mais lenta. A hidratação nessa etapa se processa de maneira mais rápida e intensa, e sua natureza é exotérmica, com formação de um intenso pico de liberação de calor como pode ser visualizado na Figura 37. A reidratação do sulfato de cálcio hemidratado em dihidratado também pode contribuir para este pico. Nessa fase ocorre a precipitação do gel de C-S-H e etringita (Aft). A hidratação da fase aluminato neste período está relacionada principalmente à formação da etringita, já que sua precipitação acontece nesta fase inicial devido à alta relação de S/A. Entretanto, o rápido ingresso de íons hidroxila, íons álcalis e sulfato na solução, diminui a solubilidade do  $C_3A$ , resultando

numa baixa concentração de  $\text{Al}^{3+}$  para a precipitação da etringita (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Em 10 minutos já é possível visualizar cristais de etringita em forma de pequenas agulhas prismáticas (DALGLEISH *et al.*, 1982). A morfologia da etringita pode variar em função do espaço disponível e da relação água/cimento. Quando a relação água/cimento é alta são formadas longas agulhas aciculares, enquanto pequenas agulhas prismáticas ocorrem em misturas com baixa relação água/cimento (MEHTA, 1976).

O período de **indução ou dormência (II)** ocorre nas primeiras horas e se caracteriza pela diminuição da taxa de hidratação. Nesta etapa, não há formação relevante de hidratos. Ocorre uma baixa da liberação de calor. Fisicamente esta fase está associada à característica plástica da mistura. Ao fim do período de indução observa-se a cristalização do CH e diminuição de íons cálcio na solução. Odler (1998) propõe que o período de indução ocorre devido à formação de uma camada de etringita na superfície do  $\text{C}_3\text{A}$ , atuando como uma barreira que diminui a velocidade de hidratação.

Após o término do período de dormência ocorre a retomada da hidratação no período de **aceleração (III)**. Ocorre uma forte liberação de calor associada à formação do CH e C-S-H. O aumento da taxa de hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  é seguido pela hidratação do  $\beta\text{C}_2\text{S}$  e intensa formação de C-S-H, hidrato que contribui para a resistência do cimento hidratado. Formam-se grandes cristais de CH e há declínio da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ . Tem-se o início e fim de pega.

No período de **pós-aceleração (IV e V)** os hidratos formados sobre os grãos de cimento formam uma camada espessa dificultando a mobilidade iônica. Com a continuidade da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\beta\text{C}_2\text{S}$  a formação do C-S-H continua na parte interna do grão de cimento ainda anidro.

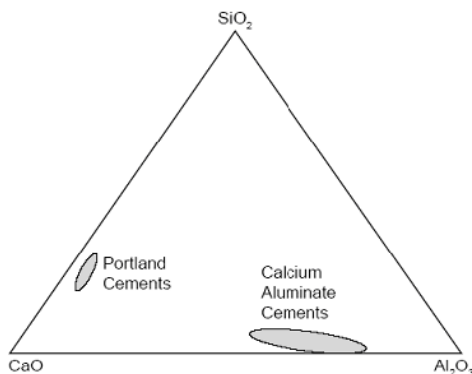
## 2.7 CIMENTO ALUMINOSO

O cimento aluminoso é um aglomerante rico em alumina, obtido pela moagem do clínquer de aluminato de cálcio. O clínquer de aluminato de cálcio pode ser obtido por calcinação em elevada temperatura (1500 à 1550°C) até a fusão de uma mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ou de bauxita) e calcário (ou de  $\text{CaCO}_3$ ) em forno. Os materiais utilizados na fabricação do cimento aluminoso são todos completamente fundidos no forno, fato que dá origem ao termo em francês “Ciment Fondu”.

A diferença fundamental entre o cimento Portland e o cimento aluminoso é a sua natureza ativa que conduz à pega e endurecimento. O cimento Portland contém como óxidos principais o cálcio ( $\text{CaO}$ ) e o silício ( $\text{SiO}_2$ ), sob a forma de silicato tricálcico e dicálcico ( $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ ). A partir de sua reação com água, os principais hidratos formados são o silicato de cálcio hidratado ( $\text{C-S-H}$ ) e o hidróxido de cálcio ( $\text{CH}$ ). O cimento aluminoso contém  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como óxidos principais que se combinam e originam o aluminato monocálcico ( $\text{CA}$ ) que reage com água e forma o aluminato de cálcio hidratado (SCRIVENER *et al.*, 1999).

O cimento aluminoso é composto de aproximadamente 40% de alumina, 40% de cálcio, 15% de óxidos ferrosos e férricos e 5% de silício, ainda podem estar presentes também pequenas quantidades de  $\text{TiO}_2$ , de  $\text{MgO}$  e álcalis (NEVILLE, 1997).

Pelo diagrama ternário do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  abaixo (Figura 38), proposto por Scrivener (2001), constata-se que o cimento aluminoso possui constituintes bastante distintos daqueles do cimento Portland. Sua fase principal é o aluminato de cálcio, sendo este o composto reativo.



**Figura 38 - Composição do cimento aluminoso em relação ao cimento Portland (SCRIVENER, 2001)**

Existem várias classes para os diferentes tipos de cimento aluminoso.

A Tabela 13 apresenta os quatro principais tipos em função do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tabela 13 – Tipos de cimento aluminoso**

	$Al_2O_3$	$CaO$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$ + $FeO$	$TiO_2$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$
Baixa alumina	36-42	36-42	3-8	12-20	<2	~1	~0.1	~0.15
Baixa alumina, baixo ferro	48-60	36-42	3-8	1-3	<2	~0.1	~0.1	~0.05
Médio alumina	65-75	25-35	<0.5	<0.5	<0.05	~0.1	<0.3	~0.05
Alto alumina	>80	<20	<0.2	<0.2	<0.05	<0.1	<0.2	~0.05

FONTE: SCRIVENER *et al.*, 1999.

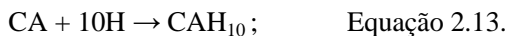
### 2.7.1 Hidratação do cimento aluminoso

A hidratação do cimento aluminoso é muito dependente da temperatura, contrariamente ao cimento Portland onde os hidratos formados permanecem os mesmos ao longo do tempo. A temperatura ambiente pode modificar significativamente os hidratos formados pelo cimento aluminoso.

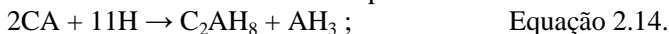
Os hidratos termodinamicamente estáveis são  $C_3AH_6$  (Hidrogranada) e  $\gamma-AH_3$  (gibbsite). Entretanto, a nucleação dessas fases estáveis é precedida pela formação de hidratos metaestáveis como  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  e fases amorfas (ODLER, 1998).

As reações de hidratação associadas à temperatura são detalhadas abaixo:

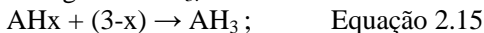
Em temperatura abaixo de 15°C, o produto inicial de hidratação é o  $CAH_{10}$ :



Acima de 15°C, o  $C_2AH_8$  é formado. A proporção de  $C_2AH_8$  cresce com o aumento da temperatura, até aproximadamente 25°C ele é o aluminato de cálcio formado mais importante:



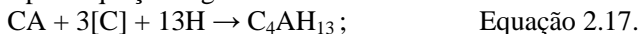
O gel de alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  é formado ao longo da fase  $\text{C}_2\text{AH}_8$  e se modifica com o tempo passando do estado amorfo ao estado de cristais hexagonais de gibsita  $\text{AH}_3$ :



cima de  $30^\circ\text{C}$ , o CA se hidrata para formar o hidrogranada  $\text{C}_3\text{AH}_6$ :

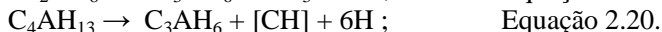
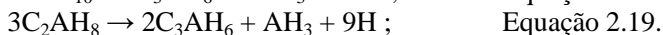
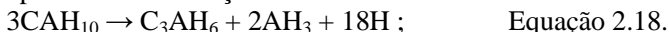


Um outro hidrato de aluminato de cálcio é observado em temperaturas ordinárias, tal como o  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , em particular com o cimento aluminoso em alto teor de CA. Sua formação pode ser representada pela equação seguinte:



Grandes quantidades de  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  são observadas em misturas onde são utilizados aceleradores à base de lítio em função da grande quantidade de cal presente no cimento aluminoso, o que favorece sua formação (BENSTED e BARNES, 2002). A utilização de colchetes na equação indica que não necessariamente é uma cal livre que reage, mas a matriz rica em cal (BENSTED e BARNES, 2002).

Os hidratos  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  e  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  são todos metaestáveis e se transformam ou se convertem ao longo do tempo para formar o  $\text{C}_3\text{AH}_6$  que é o mais estável e denso, esse fenômeno é chamado de conversão. Abaixo são apresentadas as reações de conversão conhecidas:



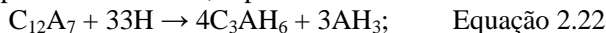
O fenômeno de conversão é uma particularidade nos cimentos aluminosos. Este fenômeno se manifesta por uma resistência transitória elevada nas primeiras horas em função da formação dos hidratos formados em baixa temperatura  $\text{CAH}_{10}$ ;  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Esses hidratos são convertidos em fases estáveis obtidas em alta temperatura ( $\text{C}_3\text{AH}_6$  e  $\text{AH}_3$ ) e nesse processo ocorre não só a diminuição da resistência, mas também a liberação de água para a hidratação dos anidros ainda existentes, assim, conduzindo a um novo aumento da temperatura e estabilização dos compostos hidratados (SCRIVENER *et al.*, 1999).

O  $\text{CAH}_{10}$  e o  $\text{C}_2\text{AH}_8$  são as fases mais importantes no período de ganho de resistência nos materiais endurecidos à base de cimento aluminoso em temperaturas ordinárias. O  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  é normalmente insignificante neste aspecto em função de sua pequena quantidade em comparação aos outros hidratos (BENSTED e BARNES, 2002).

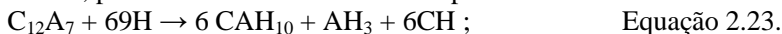
O  $C_{12}A_7$ , que está também presente no cimento aluminoso, porém em menor quantidade que o aluminato de cálcio (CA), reage rapidamente com água e produz hidratos similares àqueles formados a partir da reação do CA, principalmente o  $C_2AH_8$  (antes da conversão) e o gel de alumina que gradualmente se cristaliza em gibsita  $AH_3$ :



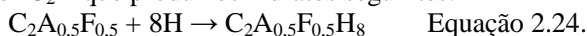
Como ocorre para o CA, a hidratação rápida do  $C_{12}A_7$  dá lugar ao  $C_3AH_6$  a temperaturas elevadas, especialmente acima de  $60^\circ\text{C}$ :



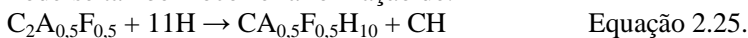
Em alguns casos o  $CAH_{10}$ , geralmente formado em baixa temperatura, pode também se formar em temperatura ordinária:



A aluminato-ferrita tetracálcica ( $C_4AF$ ) presente no cimento aluminoso normalmente tem uma diversidade maior que aquela presente no cimento Portland, mas simplificada pode ser representada como  $C_4AF$ . A ferrita pode ser considerada como óxido de ferro III substituída por  $C_2A$  que produz os hidratos seguintes:



Pode-se também ocorrer a formação de:



Não importa qual é o tipo de CH formado, ele tem uma existência transitória, pois reage dentro do ambiente aluminoso ajudando a formar hidratos de aluminato de cálcio (BENSTED e BARNES, 2002).

## 2.7.2 Resistência e pega do cimento aluminoso

Uma das particularidades do cimento aluminoso é o desenvolvimento rápido da resistência. Aproximadamente 80% da resistência final é atingida em 24 horas. A velocidade elevada do desenvolvimento da resistência é devido à hidratação rápida que gera uma forte reação exotérmica com liberação de calor. O calor de hidratação pode atingir  $38\text{kJ/kg/h}$  com o cimento aluminoso enquanto para o cimento Portland de alta resistência inicial a taxa não ultrapassa  $15\text{kJ/kg/h}$  (RAEDER, 2005).

Deve-se salientar que a rapidez de endurecimento não é acompanhada de uma pega rápida. De fato, o cimento aluminoso tem pega lenta, entretanto o tempo de fim de pega acontece mais rapidamente do que no cimento Portland. Enquanto a pega do cimento Portland ocorre entre 3 e 6h30, a pega do cimento aluminoso ocorre entre 3 e 5h.



De todos os constituintes presentes no cimento aluminoso, o  $C_{12}A_7$  é quem realiza a pega em alguns minutos, já o aluminato de cálcio (CA) tem uma pega consideravelmente mais lenta, entretanto quanto maior a relação aluminato/cálcio no cimento mais rápida a pega. Em razão dessas propriedades de pega rápida, é provável que o  $C_{12}A_7$  seja responsável pela perda de consistência dos materiais produzidos com cimento aluminoso onde a pega ocorre em 15 a 20 minutos após a mistura com água. Temperaturas entre 18 e 30°C retardam a pega, mas acima de 30°C ocorre uma aceleração.

Os concretos e argamassas produzidos com cimento aluminoso são muito resistentes em meio agressivo e ácido. Esse cimento é utilizado em ambientes marítimos e em águas com alto teor de sulfatos. Outra aplicação importante envolve os materiais refratários, pois o cimento aluminoso pode resistir a temperaturas próximas a 1300°C.

### 2.7.3 Relação água/cimento e temperatura

A relação água/cimento influencia os valores de resistência à compressão de pastas, argamassas e concretos produzidos com cimento aluminoso. Garcés *et al.* (1997) estudaram argamassas produzidas com cimento aluminoso com a relação água/cimento de 0,3 a 0,9 e temperatura de cura de 5°C, 20°C e 60°C. Os pesquisadores observaram que a resistência diminui com o aumento da relação a/c. Em uma mesma relação água/cimento (0,4 ou 0,9, por exemplo) a resistência à compressão é mais elevada em temperaturas inferiores, principalmente em função de uma porosidade superior que é verificada em altas temperaturas.

Principais hidratos formados (GARCÉS *et al.*, 1997) :

- A 5°C predomínio da fase hexagonal  $CAH_{10}$ .
- A 20°C, em 28 dias de cura, as fases hexagonais  $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$  estão presentes. Depois de 28 dias de cura, são observadas as fases cúbicas  $C_3AH_6$  e  $AH_3$  (gibbsite).
- A 60°C, em todas as idades de cura estudadas, está presente a fase cúbica da gibbsite.

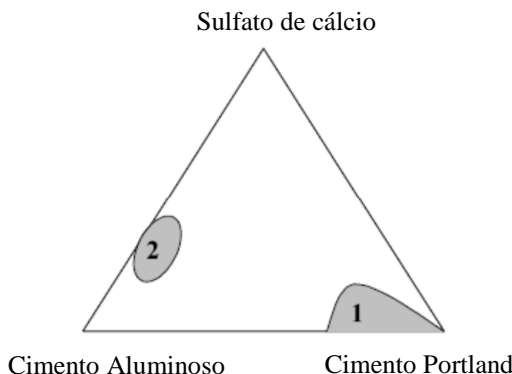
## 2.8 SISTEMAS ETRINGÍDICOS

Taylor (1997) comenta que várias combinações de cimento Portland (PC), cimento Aluminoso (CAC) e sulfato de cálcio (CS)

(ainda, em alguns casos, hidróxido de cálcio) são comumente usadas para produzir aglomerantes que tenham pega e endurecimento rápidos. Esses materiais podem também apresentar secagem rápida devida à absorção de água para a formação da etringita. Atualmente, uma gama de produtos baseia-se nessas misturas ternárias. A demanda por esses produtos tem aumentado, pois na indústria da construção a liberação rápida para utilização tem sido uma forte tendência.

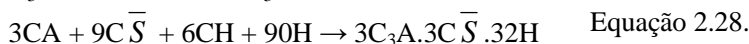
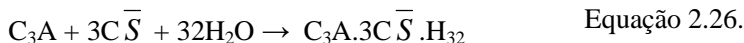
Na Figura 39 são apresentadas as duas principais áreas em que esses sistemas se enquadram. Os sistemas da área 1, misturas à base de cimento Portland, são principalmente usados quando a pega rápida é requerida, combinada a uma moderada cinética de endurecimento. Se nessas misturas com predomínio de cimento Portland, forem incorporadas maiores relações de CAC/CS a taxa de endurecimento é mais rápida e pode ocorrer a compensação da retração pela formação da etringita. As misturas pertencentes à área 2, sistemas com predomínio de cimento aluminoso, tem como característica o endurecimento muito rápido (mais rápido do que ocorre com os sistemas a base de cimento Portland), capacidade de auto-secagem e variações dimensionais controladas. A maioria dos sistemas autonivelantes, adesivos de alta tecnologia e argamassas de reparação são baseadas nessa tecnologia (LAMBERET, 2005; KIGHELMAN, 2007).

Esses sistemas ternários de CAC-PC-CS são denominados sistemas etringíticos, pois a etringita é o principal hidrato formado.

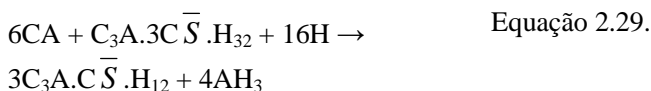


**Figura 39 – Áreas de aplicação dos sistemas CAC-PC-CS (LAMBERET, 2005)**

A hidratação se processa quando os sólidos em contato com a água se dissolvem até a saturação crítica da etringita, ocorrendo posteriormente o início de sua precipitação. Emoto e Bier (2007) sugerem algumas reações que resultam na formação da etringita nesses sistemas:



Quando a fonte de sulfato de cálcio se esgota, a etringita reage com o CA anidro remanescente formando o monosulfato de cálcio (fase AFm) (LAMBERET, 2005):



Pode-se dizer que mesmo os sistemas ternários (CAC-PC-CS) baseiam-se principalmente na hidratação do sistema CAC-CS tendo a adição do cimento Portland como fonte de cálcio, o que poderia também ser conseguido pela adição de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) à mistura. Os estudos mostram que a formação da etringita e do gel de  $AH_3$  regem a hidratação de misturas de cimento aluminoso e sulfato de cálcio (LAMBERET, 2005).

O tipo de sulfato de cálcio utilizado no sistema tem forte influência, pois sua taxa de dissolução é um parâmetro essencial para a morfologia e distribuição espacial dos hidratos formados. O desenvolvimento dos hidratos depende das proporções relativas e do tipo de sulfato de cálcio utilizado (hemidrato, di-hidrato ou anidrita). Lamberet (2005) coloca em evidência dois casos:

- Cimento aluminoso/ « sulfato de cálcio rápido » (di-hidrato ou hemidrato): o sulfato de cálcio é mais rapidamente solubilizado em relação ao aluminato de cálcio, assim a solução torna-se rica em  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$  e deficiente em  $Al^{3+}$ . Cristais de etringita chamados de bastonetes curtos se formam preferencialmente na superfície dos grãos do cimento.
- Cimento aluminoso/ « sulfato de cálcio lento » (anidrita): o aluminato de cálcio hidratado se solubiliza mais

rapidamente do que o sulfato de cálcio; a solubilização do sulfato de cálcio é um parâmetro limitante (solução pobre em  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e ela conduz ao crescimento de longas e finas agulhas de etringita.

A etringita é o principal hidrato da fase AFt, apresentando morfologia típica de cristais hexagonais ou agulhas. A etringita é capaz de absorver e conservar água, sua constituição é de 46% de água (LAMBERET, 2005). É um hidrato volumoso e como comentado anteriormente, sua formação pode servir como compensadora da retração, entretanto o mecanismo relacionado à formação e expansão da etringita tem sido investigado por alguns pesquisadores ao longo de décadas e, apesar de todos os esforços, ainda não é completamente compreendido. As duas teorias mais difundidas são: teoria do crescimento dos cristais (*crystal growth theory*) e teoria da expansão (*swelling theory*). A primeira atribui a expansão ao crescimento dos cristais, quando a formação da etringita ocorre na superfície dos grãos de cimento e sua cristalização dá origem a uma pressão geradora de expansão (COHEN (1983) *apud* EVJU e HANSEN (2005)). Para a segunda teoria, Metha (1973) *apud* Evju e Hansen (2005) sugere que a formação da etringita é decorrente do processo de dissolução-difusão/nucleação-cristalização. Na presença do hidróxido de cálcio, a dissolução dos aluminatos decresce e a etringita tem forma de gel e tamanho coloidal, resultando em uma grande superfície específica onde água pode ser absorvida gerando uma expansão do sistema. Quando não há presença de cal, a fase aluminato reage rapidamente formando longos cristais de etringita, não gerando expansão, pois a superfície específica é pequena.

Outra consideração sobre a etringita é em relação a sua estabilidade. Zhou e Glasser (2001) comentam que a decomposição da etringita ocorre em temperatura entre 114-116°C. O estudo de Zhou *et al.* (2004) mostrou que a decomposição da etringita pode ocorrer em estágios: no primeiro a água zeolítica é perdida, decrescendo o conteúdo de água de 32 moléculas para 30. As moléculas progressivamente perdem sua cristalinidade até chegar a um estado amorfo contendo 11-13 moléculas de água. Entretanto, essa perda de água é reversível e a cristalinidade pode ser restaurada. Como exemplo, em temperatura de 20°C e UR de 50% a etringita se mantém estável até 90 dias e então perde progressivamente moléculas de água até o estado final com 13 moléculas de água.

### 2.8.1 Tempo de pega em sistemas etringíticos

Taylor (1997) ressalta que os tempos de pega nesses sistemas dependem fortemente da proporção relativa de materiais, das características individuais de cada cimento e da temperatura e tempo de mistura. Assim sendo somente ensaios de laboratório permitem prever de forma precisa o comportamento de cada mistura.

A rápida pega em sistemas ricos em cimento Portland é possivelmente causada pela reação preferencial do sulfato de cálcio com o cimento aluminoso. Em misturas com predomínio de CAC a pega rápida é influenciada pelo aumento do pH devido à presença do cimento Portland. Além da formação de C-S-H e CH, pode-se obter como produto hidratado  $C_4AH_{13}$  e strätlingite. Misturas de cimento aluminoso com proporções suficientemente altas de sulfato de cálcio resulta na formação de etringita.

Emoto e Bier (2010) e Onishi e Bier (2007) contataram que o tempo de pega nos denominados sistemas etringíticos, misturas onde há predomínio do cimento aluminoso, é mais curto quando comparado aos sistemas com abundância de cimento Portland (CAH-CSH).

Onishi e Bier (2010) verificaram que além do tipo de sistema utilizado, etringítico ou não, a fonte de sulfato de cálcio também exerce influência nos tempos de início e fim de pega e também no espalhamento. Os resultados obtidos no estudo são apresentados na Tabela 14.

Os sistemas etringíticos mostram início de pega em torno de 50 minutos e fim de pega próximo a 60 minutos. Esses períodos de pega são muito mais curtos do que os obtidos nos sistemas CAH-CSH com predomínio de cimento Portland, onde o início de pega ocorre entre 1,5 e 2 horas e fim de pega entre 2 e 3 horas para a maioria das formulações.

Quando o sulfato de cálcio utilizado é o hemidrato  $\beta$  os tempos de início e fim de pega são mais curtos em relação aos demais tipos de sulfato de cálcio (hemidrato alfa, com, dihidrato) tanto nos sistemas etringíticos quanto no CAH-CSH. Essa diferença também se verifica na consistência (flow), já que menores valores são apresentados pelo hemidrato  $\beta$ . Os autores afirmam que o hemidrato  $\beta$  tem uma maior demanda de água por isso os valores de Espalhamento são inferiores.

**Tabela 14 – Início e fim de pega em sistemas etringíticos**

	Sulfato de cálcio	Flow	Tempo de pega (h:min)		
	<b>Sistemas etringíticos</b>	<b>(cm)</b>	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>	<b><math>\Delta</math>Final-Inicial</b>
Predomínio de cimento aluminoso	Hemidrato alfa	30,6	0:50	1:05	0:15
	Hemidrato beta	25,3	0:46	0:58	0:12
	Anidrita	30,3	0:52	1:07	0:15
	Di-hidrato	30,7	0:51	1:05	0:14
	<b>CAH-CSH</b>	<b>(cm)</b>	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>	<b><math>\Delta</math>Final-Inicial</b>
Predomínio de cimento Portland	Hemidrato alfa	34,5	1:59	2:52	0:53
	Hemidrato beta	32,6	1:26	2:15	0:49
	Anidrita	34	0:34	1:01	0:27
	Di-hidrato	34,7	1:50	2:48	0:58

FONTE: ONISHI e BIER; 2010.

Emoto e Bier (2007) também obtiveram tempos de início e fim de pega mais curtos nos sistemas etringíticos (Tabela 16). Os materiais utilizados para a produção das argamassas autonivelantes estudadas estão na Tabela 15.

Como abordado anteriormente, o tipo de acelerador, retardador, bem como o plastificante, exercem grande influência nos tempos de início e fim de pega, fazendo com que cada mistura apresente resultados distintos de consistência, resistência, evolução do calor, dentre outras propriedades.

**Tabela 15 - Materiais utilizados na produção das argamassas autonivelantes A2, E, D (%)**

Materiais	A2	E	D
Cimento aluminoso	20	12	8
Cimento Portland (CEM I)	4	19	16
Hemidrato $\alpha$	7	-	-
Anidrita	-	7	4
Areia	38	41	39
Filer calcário	28	20	31
Plastificante: Melflux 2651F	0,2	0,2	0,2
Carbonato de lítio	0,1	0,1	0,1
Ácido cítrico	0,2	0,2	0,12
Éter celulose	0,05	0,05	0,05
Água/aglomerante	0,24	0,24	0,24

FONTE: EMOTO e BIER, 2007.

**Tabela 16 – Início e fim de pega em sistemas etringíticos**

Sulfato de cálcio	Flow	Tempo de pega (h:min)	
<b>Sistema etringíticos</b>	<b>(cm)</b>	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>
Hemidrato alfa (A2)	38,4	0:28	0:31
<b>CAH-CSH</b>	<b>(cm)</b>	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>
Anidrita (E)	38,5	1:46	2:11
Anidrita (D)	38,9	1:27	1:48

FONTE: EMOTO e BIER, 2007.

## 2.8.2 Formação de sistemas etringíticos com cinza volante

Carrasco e Vázquez (2009) desenvolveram sistemas ternários a partir da incorporação de cinza volante no lugar de cimento Portland. O objetivo do estudo foi desenvolver um produto de forma a reduzir o fator de clinquer em sistemas ternários, incorporando a cinza volante que é um subproduto. Foram desenvolvidas seis misturas com distintos teores de cinza volante (FA)/cimento aluminoso (CAC)/di-hidrato (CS) (Tabela 17). Manteve-se a relação água/aglomerante igual a 0,6. A cinza volante é do tipo F conforme classificação da ASTM.

**Tabela 17 – Sistemas ternários com cinza volante**

Sistema	Cimento aluminoso (CAC)	Cinza volante (FA)	Di-hidrato (CS)
S1	20	70	10
S2	30	60	10
S3	40	40	20
S4	40	20	40
S5	80	10	10
S6	90	5	5

FONTE: CARRASCO e VÁZQUEZ ; 2009.

Após 4 dias de cura o resultado da difratometria de raios X (

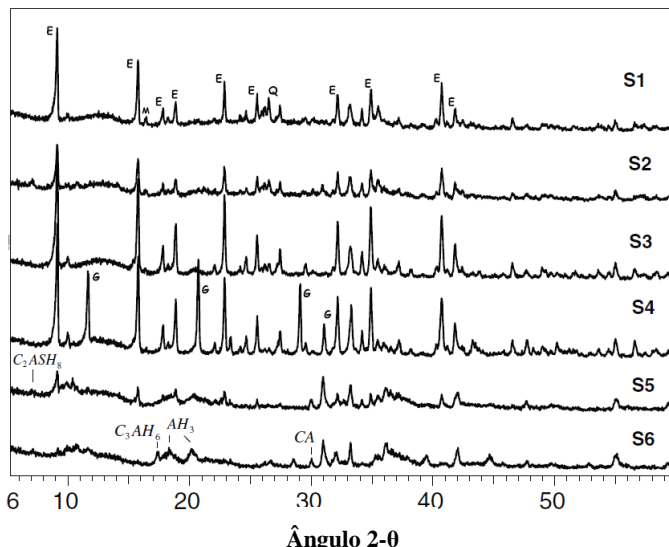
Figura 40) confirma a presença de etringita nos sistemas S1-S4. O sistema S4 apresenta uma grande quantidade de di-hidrato não reagido, o que pode indicar uma quantidade excessiva de sulfato de cálcio utilizado na mistura.

As misturas com um teor maior de cimento aluminoso (S5-S6) mostram um menor conteúdo de etringita e os produtos típicos da hidratação deste cimento, tais como  $C_2ASH_8$  e  $C_4AH_x$ , foram identificados. Nesses sistemas (S5-S6), também está presente a gibsita ( $AH_3$ ) sendo que quanto maior o conteúdo de cimento aluminoso mais gibsita foi estimada.

Os picos de difração entre  $2\theta = 6-16^\circ C$  indicam:

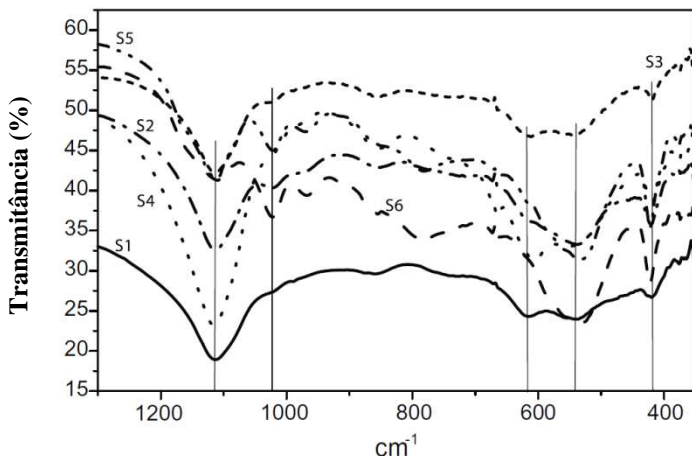
- monocarboaluminato de cálcio ( $3CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11H_2O$ ), hemicarboaluminato de cálcio;
- $3CaO.Al_2O_3.0,5Ca(OH)_2.0,5CaCO_3.11,5H_2O$  e;
- monosulfoaluminato de cálcio ( $4CaO.Al_2O_3.SO_3.13H_2O$ ).





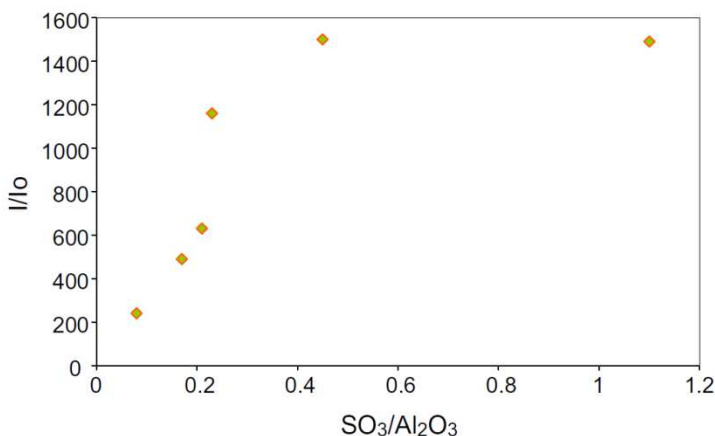
**Figura 40 – Difratometria de raios X nos sistemas FA/CAC/C\$, sendo E=etringita, Q=quartzo, G=gesso (CARRASCO e VÁZQUEZ ; 2009)**

A presença de etringita nos sistemas S1-S4 também foi confirmada pelo infravermelho com bandas situadas a 3638, 3525, 3430 and 3430  $\text{cm}^{-1}$  e próximas a 1665, 1110, 988 e 855  $\text{cm}^{-1}$ , conforme (Figura 41). A gibsita ( $AH_3$ ) que por meio da DRX foi somente identificada nos sistemas S5-S6, no resultado da análise do infravermelho mostrou-se presente também nos sistemas S1-S3 com bandas de absorção próximas a 1025 e 900  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 41 – Espectro infravermelho dos sistemas FA/CAC/C\$ (CARRASCO e VÁZQUEZ ; 2009)**

A formação da etringita é dependente da relação sulfato/alumina (Figura 42), sendo assim, nas primeiras idades, os silicatos não tem significativo impacto no desenvolvimento das fases, independentemente de qual é a fonte dos silicatos, seja cimento Portland ou um resíduo como a cinza volante, indicando a viabilidade dessa substituição em sistemas ternários (CARRASCO e VÁZQUEZ; 2009).



**Figura 42-  $I/I_0$  da etringita à  $2\theta = 9.01$  versus relação  $SO_3/Al_2O_3$  (CARRASCO e VÁZQUEZ; 2009)**

## 2.9 ESTABILIDADE DIMENSIONAL DAS ARGAMASSAS AUTONIVELANTES

A retração está associada à deformações em pastas de cimento, argamassas e concretos, sem que ocorra qualquer tipo de carregamento, reações químicas deletérias e expansivas ou variações térmicas.

Quando a água se desloca para fora de um corpo poroso não totalmente rígido, verifica-se uma contração. Uma pasta de cimento saturada não permanecerá dimensionalmente estável quando exposta a umidades ambientais inferiores à sua saturação, ocasionando uma retração. Existem vários tipos de retração, sendo que ela pode acontecer tanto no estado fresco quanto no estado endurecido.

Quando um material como, por exemplo, o concreto é lançado, a sua superfície fica sujeita à evaporação da água da mistura, tanto mais intensa quanto maior a temperatura e menor a umidade ambiente. A consequente perda de volume é chamada de retração plástica, por acontecer enquanto o concreto está no estado plástico - antes do início de pega do cimento.

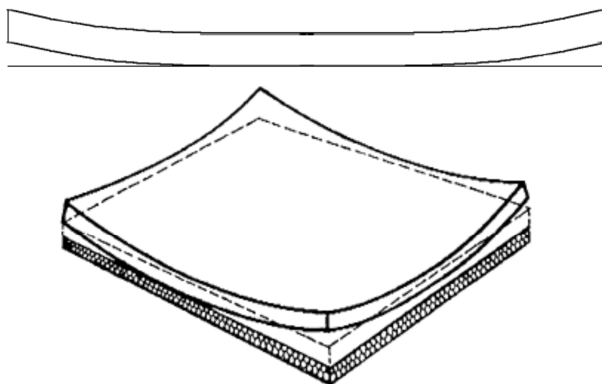
A retração química ou deformação autógena é a redução de volume em consequência da reação química entre o cimento e a água. A reação química entre o cimento e a água ocasiona uma redução de volume, de tal maneira que a água quimicamente combinada sofre uma contração de 25%. Essa retração se prolonga durante todo o período de hidratação, sendo bastante intensa nas primeiras horas (TAZAWA *et al.*, 1995). Em misturas com elevado consumo de cimento esse tipo de retração é bastante acentuada. A retração autógena é normalmente expressa como uma deformação linear (NEVILLE, 1997) e podem ser da ordem de  $10^{-6}$  m/m.

A retração por secagem ou hidráulica está associada à perda de umidade para o meio, ocorrendo graças à evaporação parcial da água capilar e perda da água adsorvida, gerando tensão superficial e fluxo de água nos capilares (NEVILLE, 1997). Ocorre após o fim da pega do cimento, sendo considerada como retração total pois sua evolução acontece conjuntamente à evolução da retração plástica e autógena. Sua magnitude total ocorre na primeira secagem e é irreversível (MINDESS e YOUNG, 1981).

Os termos *curling* ou *warping* são fenômenos decorrentes da diferença de umidade e temperatura entre a camada superficial de uma massa de material e o seu interior. São fenômenos dependentes da espessura da placa.

O *curling* é usado para referenciar o deslocamento vertical dos cantos e bordas em uma massa de material em função da diferença do conteúdo de umidade e a sua retração associada. O termo *warping* define os desvios verticais causados por uma diferença de temperatura (SUPRENANT, 2002).

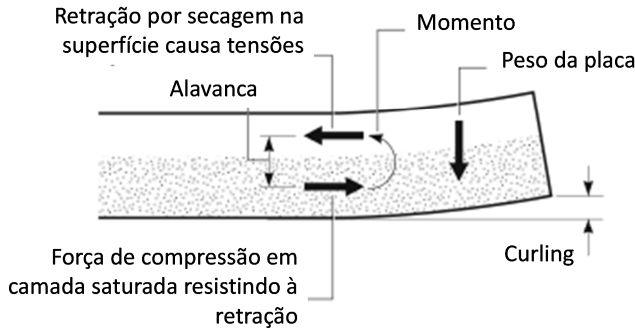
Na prática, esses dois fatores são medidos em conjunto, sendo chamados de *curling*, que em português define-se como o empenamento, representando qualquer distorção em relação ao plano original de uma superfície, tratando-se do deslocamento vertical de cantos e bordas em uma determinada massa de concreto (Figura 43). O empenamento se dá principalmente nos cantos e bordas sendo praticamente nulo em seu centro.



**Figura 43 – Fenômeno de empenamento (PÉRA e AMBROISE, 2004)**

A causa do *curling* é a retração diferencial entre o topo (superfície) e a parte inferior de uma determinada massa de material principalmente devido à retração por secagem. O topo seca e retrai enquanto a parte inferior mantém-se úmida sofrendo pouca alteração em sua dimensão.

Quando ocorre maior decréscimo de umidade e a retração ocorre de forma mais intensa na superfície da placa um gradiente de retração aplica um momento ao material. Se o momento for maior do que pode ser resistido pelo peso da placa ocorrerá o *curling* (CCAA, 2006), como mostra a Figura 44.



**Figura 44 – *Curling* devido à retração por secagem diferencial (CCAA, 2006)**

A medida do empenamento pode ser feita em diferentes condições de temperatura e umidade, já que são os fatores que mais o influenciam. Seu comportamento está completamente associado à retração por secagem do concreto, já que se forma um gradiente de umidade favorecendo a subida da água livre presente nos capilares para evaporação. Essa migração de água nos capilares cria tensões que variam com o diâmetro dos poros, desta forma pode-se também atrelar o fenômeno à porosidade do material.

O empenamento excessivo pode conduzir à perda de aderência de revestimentos, fissuras estruturais devido à perda de contato da placa com a sub-base, piora do nivelamento do piso e mau funcionamento das juntas. Dentre os fatores que podem influenciar o curling Péra e Ambroise (2004) ressaltam que a dimensão dos agregados é importante, quanto mais fino, maior o fenômeno de empenamento, como mostra a Tabela 18. Os autores obtiveram o resultado a partir da aplicação da expressão abaixo, aplicada para misturas com cimento Portland:

$$y = 2,6 \left[ \frac{((1 - \eta)^3)}{D} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 2.30.}$$

Sendo  $y$  o deslocamento vertical (cm),  $\eta$  a umidade relativa (%) e  $D$  o diâmetro máximo dos agregados (cm).

**Tabela 18 – Deslocamento vertical em função do diâmetro do agregado**

Umidade relativa (%)	Diâmetro (mm)	Deslocamento vertical (empenamento) (mm)
70	25	2,7
70	4	6,8
30	4	24

FONTE: PÉRA e AMBROISE, 2004.

Em uma mesma umidade relativa o deslocamento vertical (empenamento) é mais acentuado com agregado de menor diâmetro. Ainda pode-se visualizar que quanto menor a umidade relativa, maior o deslocamento vertical.

A umidade relativa condiciona a secagem do material. Em baixa umidade relativa o material perde mais água resultando em uma retração superficial mais acentuada e, desta forma, um gradiente de retração e à um *curling* mais elevado (SUPRENTANT, 2002; CCAA, 2006).

Os resultados obtidos por Decroix *et al.* (2003) confirmam a influência do tamanho dos agregados, já que, enquanto um concreto (agregados miúdos e graúdos) apresenta *curling* de 0,21 mm, uma argamassa (somente agregados miúdos) mostra valor de 0,40 mm, assim sendo, percebe-se uma redução de 48% no valor do *curling* a partir da introdução de agregados graúdos na mistura.

Outro fator que tem influência no *curling* é a fase ligante. O cimento, que é um aglomerante hidráulico, em presença de água reage e forma hidratos, essa reação normalmente é acompanhada de retração. Para limitar o *curling* o emprego de cimentos de retração compensada é recomendado (SUPRENTANT, 2002). Georgin *et al.* (2008) comentam que o fenômeno de *curling* é acentuado e bastante comum em argamassas autonivelantes a base de cimento Portland, sendo um fator limitante no desenvolvimento de materiais. Uma solução é limitar o *curling* utilizando outro tipo de cimento tal como o sulfoaluminoso. Esse tipo de cimento gera pouca retração por secagem afetando diretamente a redução do empenamento.

Essa solução foi apresentada por Péra e Ambroise (2004) em estudo do empenamento em argamassas autonivelantes com predomínio de cimento sulfoaluminoso. Na Tabela 19 está apresentado o proporcionamento dos materiais utilizados para a produção da

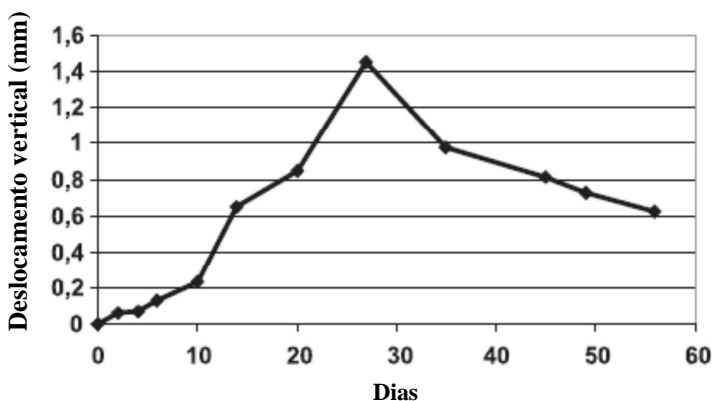
argamassa autonivelante. Realizou-se a leitura nos quatro cantos de uma placa quadrada de dimensão 4x4x0,05m e na

Figura 45 são apresentados os deslocamentos verticais médios obtidos ao longo de 58 dias de ensaio. O valor máximo ocorreu aos 28 dias sendo de 1,45 mm, o que os autores consideram um valor baixo quando comparado àqueles obtidos com cimento Portland.

**Tabela 19 – Porporcionamento dos materiais utilizados na argamassa autonivelante**

Materiais	Kg/m <sup>3</sup>
Cimento Sulfoaluminoso	350
Cimento Portland	50
Cal	50
Areia (0/5mm)	1250
Agente modificador de viscosidade	3
Aditivo retentor de água	5
Superplastificante policarboxilato	6
Água	280

FONTE: PÉRA e AMBROISE, 2004.



**Figura 45 – Média do deslocamento vertical dos cantos (mm) (PÉRA e AMBROISE, 2004)**

O empenamento (*curling*) de argamassas autonivelantes com predominio de cimento Portland e cimento Sulfoaluminoso foi estudado por Georgin *et al.* (2008). O proporcionamento dos materiais utilizados

é apresentado na Tabela 20 abaixo. O cimento sulfoaluminoso estudado é composto de 80% de clínquer sulfoaluminoso e 20% de gesso recristalizado. O gesso recristalizado é um subproduto proveniente da produção do ácido fosfórico.

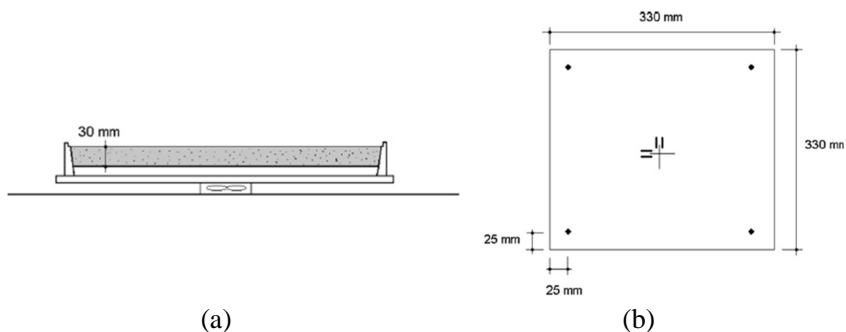
**Tabela 20 – Proporcionamento dos materiais utilizados nas argamassas autonivelantes à base de cimento Portland e cimento Sulfoaluminoso (Kg/m<sup>3</sup>)**

Materiais	CP	CSA
Cimento Portland	300	20
Cimento sulfoaluminoso		300
Cal	100	80
Areia (0/5 mm)	1350	1350
Agente modificador de viscosidade	0,45	1,25
Superplastificante policarboxilato	8	6
Água	320	320

FONTE: GEORGIN *et al.*; 2008.

Para a simulação e medida do empenamento, o aparato experimental utilizado foi um molde de 330x330x30mm acoplado a uma balança que mede a perda de massa do material. Após 24 horas a partir da moldagem, foram inseridos LVDTs para a medida da retração no centro da placa (Figura 46). Durante o período do ensaio o molde foi mantido em sala climatizada em temperatura de 20°C e UR de 50%. As medidas foram realizadas automaticamente a cada hora.





**Figura 46 – (a) Corte mostrando o molde e amostra sobre a balança (b) posição dos LVDTs : 2 posicionado no centro para a medida do deslocamento horizontal e 4 posicionados nas bordas para medida do deslocamento vertical (GEORGIN *et al.*; 2008)**

Os resultados mostraram que a perda de massa obtida na mistura rica em cimento sulfoaluminoso (CSA) é 20% inferior daquela obtida com cimento Portland. Os autores atribuem esse resultado ao alto consumo de água necessário para a produção da etringita. A retração por secagem, medida pelos LVDTs localizados no centro da placa, mostrou-se 39% inferior na mistura a base de CSA em comparação àquela com cimento Portland. O empenamento medido pelo deslocamento vertical nos cantos do molde mostram que a mistura à base de CSA iniciou o empenamento após 2 dias, já a mistura de cimento Portland em 4 dias. O empenamento da mistura com predomínio de CSA foi 3,5 vezes inferior do que o obtido na mistura rica em cimento Portland. Georgin *et al.* (2008) atribuem esses resultados a um menor gradiente de umidade interna na mistura de CSA, entre 13-15%, sendo que na mistura de cimento Portland esse gradiente variou de 19 a 37%.

Misturas ricas em cimento podem apresentar empenamento pois a reação exotérmica do cimento gera uma área de liberação de calor mais acentuada no interior da massa de um concreto do que na região superficial, ocasionando tensão internas e consequentemente fissuras (SCHRADER e LANKARD; 1983).

Neville (1997) ressalta que a intensidade da retração é dependente da forma e do volume da peça, caracterizada por uma

relação área/volume, reforçando que o fenômeno de retração não depende apenas do tipo de mistura, mas também das dimensões da peça.

Resultados experimentais mostram que materiais com maiores resistência mecânicas e maior módulo de deformação apresentam *curling* mais acentuado. Al-Nasra e Wang citados por Suprenant (2002) afirmam que o gradiente de retração é diretamente proporcional ao módulo de elasticidade, desta forma maiores resistências mecânicas resultam em maior módulo e o *curling* é mais elevado.

Bissonnette *et al.* (2007) compararam a amplitude do *curling* entre um concreto comum e concreto de alto desempenho (CAD), sendo que enquanto o primeiro apresenta empenamento de 4,8 mm o CAD mostra valor de 5,5 mm. Este resultado coloca em evidência que diferentes tipos de concreto tem retração diferenciada, sendo afetada pela porosidade, auto-dessecação, rigidez e fluência do material.

A partir da análise bibliográfica conclui-se que muitos são os parâmetros que influenciam no *curling*. Le Bihan (2010) classifica em três categorias os parâmetros influentes no *curling*, conforme Tabela 21. Para a autora o *curling* pode ser estudado sobre três aspectos: material do ponto de vista físico-químico, secagem do material e seu aspecto mecânico relacionado à fissuração, fluência e outros. Cada uma dessas três categorias está relacionada com alguns condicionantes. A Tabela 21 mostra que os constituintes do material produzido são parâmetros que englobam os três aspectos do *curling*. Desta forma, evidencia-se que a formulação é preponderante na amplitude do *curling*. Considerando o *curling* por somente um parâmetro a análise é incompleta devido ao fato da interdependência entre eles (LE BIHAN, 2010).

**Tabela 21 – Categorias dos parâmetros que influenciam o *curling***

	Material	Secagem	Mecânica
<b><u>Constituintes</u></b>			
Esqueleto granular	X		X
Aglomerante	X	X	X
Aditivos	X	X	X
Água de amassamento	X	X	X
<b><u>Execução na obra</u></b>			
Espessura		X	X
Juntas			X
Reforço com armaduras			X
<b><u>Propriedades</u></b>			
Características mecânicas	X		X
Características porosas	X	X	
<b><u>Condições de secagem</u></b>			
Condições ambientais	X	X	
Cura		X	

FONTE: LE BIHAN, 2010.

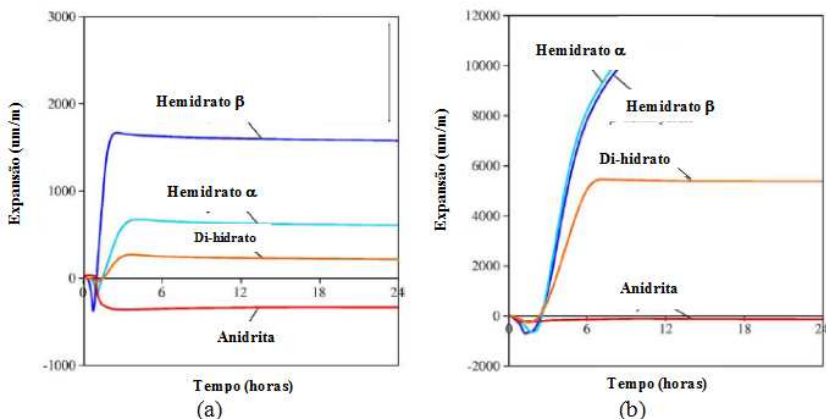
### 2.9.1 Retração e expansão em sistemas autonivelantes à base de sulfato de cálcio

Uma argamassa autonivelante deve ter espalhamento e habilidade suficiente para se espalhar em uma superfície, com pega e endurecimento rápido, sem retração, permitindo desta forma, o tráfego de pessoas em um curto espaço de tempo.

A utilização de cimento aluminoso em argamassas autonivelantes, ao invés do cimento Portland, tem como objetivo a melhoria de algumas propriedades tais como a pega rápida, resistência mecânica em curto prazo, secagem rápida e compensação na retração (EMOTO e BIER, 2007).

A retração pode ser compensada pela inclusão de materiais cimentícios que promovam produtos de hidratação volumosos. Misturas ricas em aluminato de cálcio (principal constituinte do cimento aluminoso), sulfato de cálcio e água resultam na formação da etringita que possui forma cristalina de longas e volumosas agulhas que se entrelaçam. O efeito expansivo da formação da etringita pela adição de sulfato de cálcio pode ser utilizado para compensar a retração do cimento Portland (EVJU e HANSEN, 2001).

Onishi e Bier (2010) mostraram que a expansão em argamassas autonivelantes com cimento aluminoso é muito inferior àquela obtida em misturas com predomínio de cimento Portland (Figura 47). A estabilidade dimensional dos sistemas difere ainda em função de diferentes tipos de sulfato de cálcio: hemidrato  $\alpha$  e  $\beta$ , dihidrato e anidrita.



**Figura 47 – Expansão em misturas com predomínio de cimento aluminoso (a) e com predomínio de cimento Portland (b) em função de distintas fontes de sulfato de cálcio (ONISHI e BIER, 2010)**

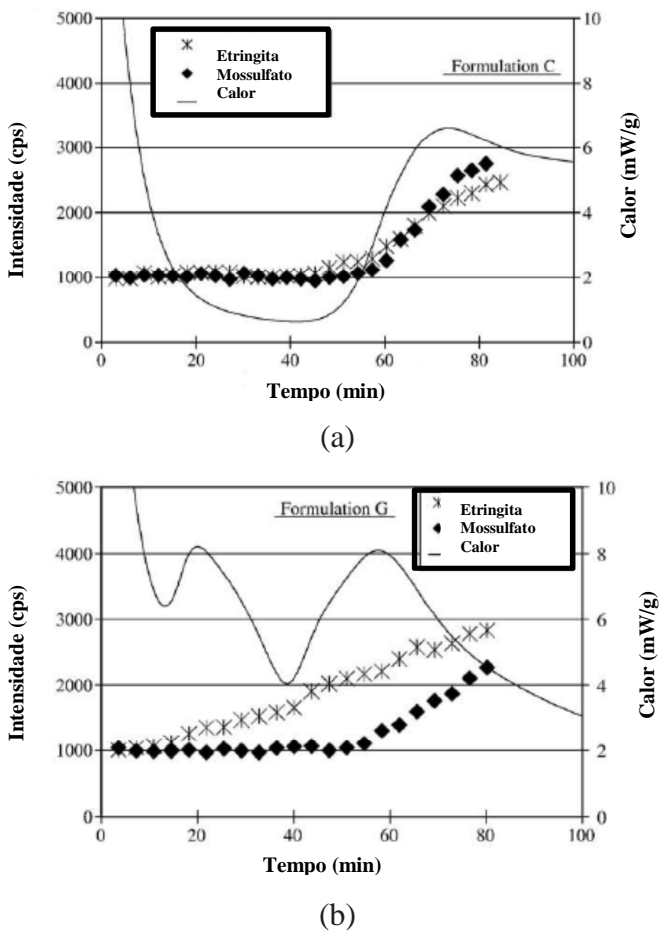
No estudo de Onishi e Bier (2010) os sistemas designados com predomínio de aluminoso são misturas compostas por cimento aluminoso, cimento Portland e sulfato de cálcio nos teores de 20%, 4% e 7%, respectivamente. Àquelas misturas com predomínio de cimento Portland contém 12% de cimento aluminoso, 19% de cimento Portland e 7% de sulfato de cálcio. A estabilidade dimensional nas misturas com predomínio de cimento aluminoso (Figura 47a), exceto com a anidrita, é atingida dentro das 6 primeiras horas. Nas misturas abundantes em cimento Portland (Figura 47b) com hemidrato, ocorreram fissuração e degradação das amostras devido à proeminente expansão. Isso mostra como o cimento aluminoso é um compensador na expansão, já que mesmo quando o sulfato de cálcio utilizado foi o hemidrato, a estabilidade dimensional foi garantida (Figura 47a).

Inversamente ao observado com as demais fontes de sulfato de cálcio, as misturas estudadas com anidrita apresentam retração,

reforçando a importância do estudo desse fenômeno em argamassas autonivelantes à base deste tipo de sulfato de cálcio.

A resistência à compressão é influenciada pela estabilidade dimensional, já que maiores resistências foram verificadas quando a estabilidade dimensional foi atingida dentro de 6 horas, com valores entre  $10 \text{ N/mm}^2$  e  $14 \text{ N/mm}^2$ . Em contrapartida, aquelas misturas em que a estabilidade dimensional foi atingida após 6 horas de hidratação os valores de resistência à compressão foi inferior à  $4 \text{ N/mm}^2$ .

Onishi e Bier (2010) atribuem a retração ocorrida nas misturas com anidrita à formação do monossulfato além de etringita na primeira hora de hidratação (Figura 48).

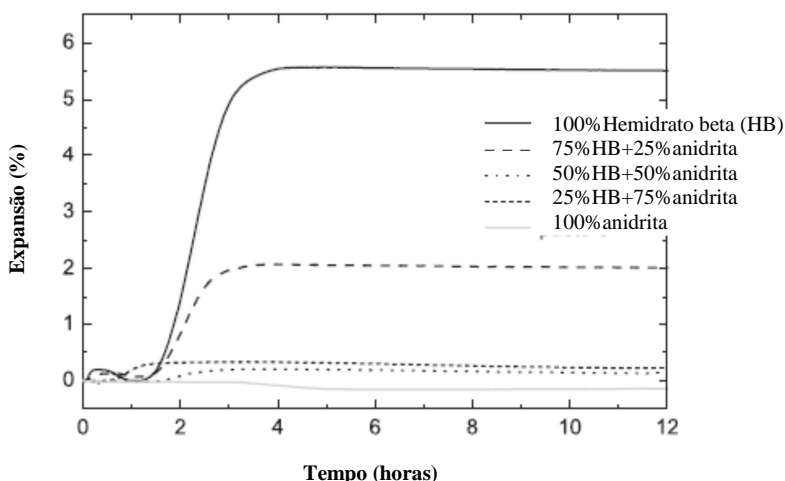


**Figura 48 – Formação do monossulfato e da etringita nas misturas com predomínio de cimento aluminoso (a) e com predomínio de cimento Portland (b) com anidrita como sulfato de cálcio (ONISHI e BIER, 2010)**

Evju e Hansen (2005) estudaram a expansão em sistemas etringíticos com 50% de cimento aluminoso, 25% de cimento Portland e 25% de sulfato de cálcio. Como sulfato de cálcio foi utilizado o hemidrato  $\beta$  e a anidrita. Os resultados apontam que a expansão ocorrida baseia-se na teoria de crescimento dos cristais. Essa teoria aborda que o

crescimento dos cristais ocorre na superfície das partículas de cimento e esse crescimento dá origem a uma pressão de cristalização que gera uma expansão.

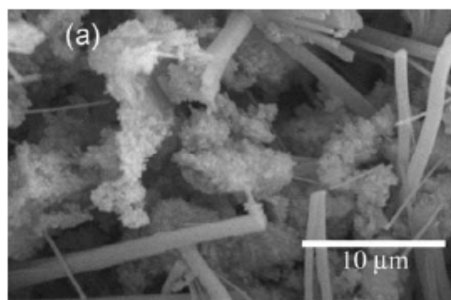
A expansão ocorre quando se utiliza hemidrato  $\beta$ , não sendo verificada na pasta com anidrita (Figura 49). Quando 25% do hemidrato beta é substituído pela anidrita a expansão se reduz a menos de 50%. Com a substituição de 50%, praticamente não se verifica expansão. Uma pequena expansão foi verificada em menos de 1 hora de hidratação quando o hemidrato beta foi substituído em 75% pela anidrita.



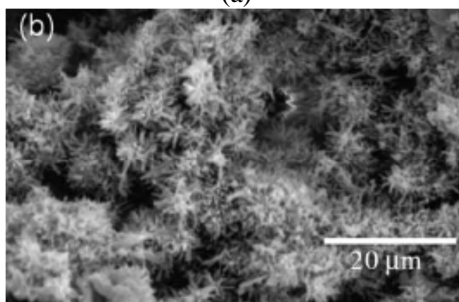
**Figura 49 – Expansão obtida em pastas produzidas hemidrato $\beta$ , hemidrato e com, e com (EVJU e HANSEN, 2005)**

Quando o hemidrato  $\beta$  se hidrata, ocorre a formação imediata de di-hidrato (gipsita), sendo que após 30 minutos, a pasta está preenchida de longos cristais de di-hidrato e os grãos de cimento revestidos com pequenos cristais de etringita (Figura 50a). Quando a etringita formada consome o gesso, grandes cristais de etringita (aproximadamente  $5\mu\text{m}$ ) são formados na superfície dos grãos de cimento, tendo crescimento radial (Figura 50b). A partir de um determinado grau de hidratação os cristais de etringita formados em torno do grão de cimento se entrelaçam, interagindo um com o outro e ocorrendo a expansão (EVJU e HANSEN, 2005).

A microestrutura formada a partir da hidratação da com (pasta com 100% anidrita) mostra cristais de etringita maiores, entre 15 e 20  $\mu\text{m}$ , entretanto, distintamente do observado na pasta com hemidrato  $\beta$ , seu crescimento ocorre em solução e não na superfície do grão de cimento, Figura 51, desta forma não gerando expansão. Como os cristais crescem sem uma matriz sólida como aquela formada pelo gesso na pasta com hemidrato, eles podem se movimentar quando entram em contato com outro cristal e, desta forma, crescem sem gerar expansão.



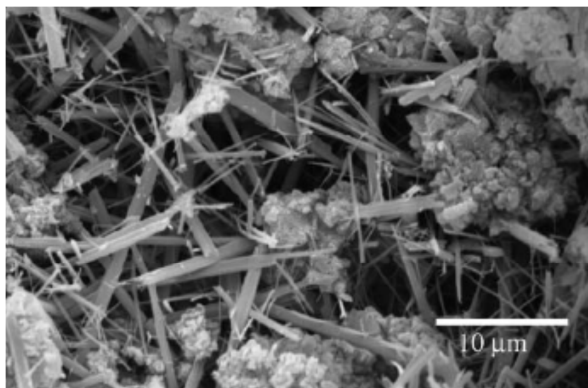
(a)



(b)

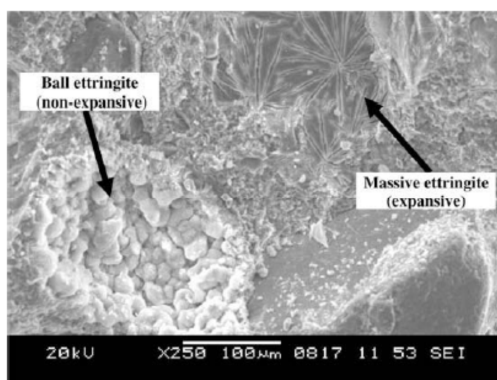
**Figura 50 – Pasta produzida com 100% de Hemidrato beta. (a) Pequenos cristais de etringita revestindo os grãos de cimento em 30 minutos de hidratação; (b) Grandes cristais de etringita crescendo radialmente (EVJU e HANSEN, 2005)**



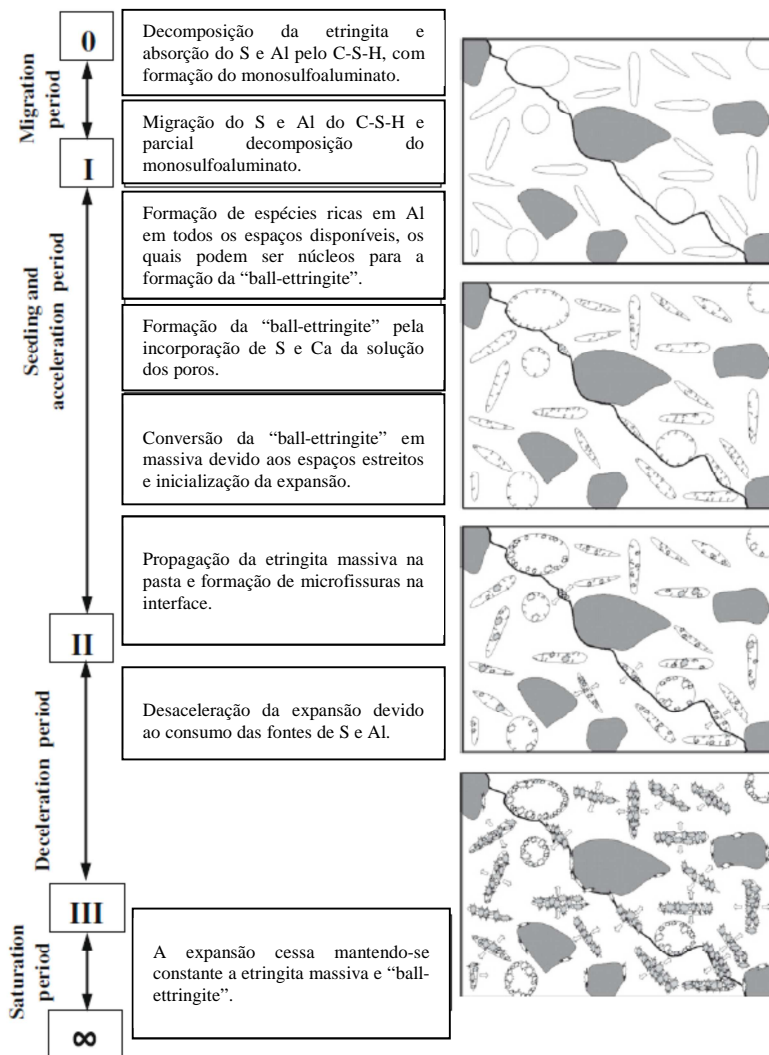


**Figura 51 – Microestrutura obtida a partir da hidratação da pasta com 100% anidrita e crescimento da etringita (EVJU e HANSEN, 2005)**

Tosun e Baradan (2010) estudaram a morfologia da etringita e sua relação com a expansão. Os autores afirmam que a morfologia da etringita define seu caráter expansivo. Na Figura 52 tem-se uma imagem que mostra as diferentes morfologias de etringita, sendo que a “ball-ettringite” é não expansiva, preenchendo vazios, e a etringita massiva que é expansiva. Para os autores Tosun e Baradan (2010) o mecanismo de expansão envolve quatro fases distintas, sendo: período de migração, aceleração, desaceleração e saturação (Figura 53).



**Figura 52 – Morfologia da etringita expansiva (TOSUN e BARADAN, 2010)**



**Figura 53 – Mecanismo de expansão ocasionado pela formação da etringita (TOSUN e BARADAN, 2010)**

### 2.9.1.1 Síntese sobre expansão de sistemas etringíticos

Muitos são os fatores que podem influenciar na retração dos materiais, sendo um deles a natureza do principal aglomerante utilizado na mistura. Misturas de cimento Portland retraem mais em relação às aquelas com predomínio de cimento aluminoso (ricas em aluminoso). Uma forma de minimizar a retração é por meio da inclusão de materiais cimentícios que gerem produtos de hidratação volumosos, a exemplo da etringita. O efeito expansivo da formação da etringita pode compensar a retração do cimento Portland.

A forma de sulfato de cálcio utilizada na produção dos materiais é um fator determinante na estabilidade dimensional dos sistemas, independentemente do sistema aglomerante predominante. O hemidrato ( $\alpha$  e  $\beta$ ) tem característica fortemente expansiva. Em misturas ricas em cimento Portland seu uso pode acarretar em fissuração e destruição das amostras. A forma de sulfato de cálcio designada di-hidrato também acarreta em expansão entretanto de menor intensidade. Todavia com a anidrita não se verifica expansão sobretudo retração, sendo que em casos que ocorre a expansão essa é pouco expressiva.

A expansão ocorrida com hemidrato é atribuída à teoria de crescimento dos cristais abordando que sua formação dá-se em torno dos grãos de cimento acarretando em uma pressão de cristalização que gerará uma expansão. Os cristais podem também crescer de forma radial sobre o grão de cimento, ocupando muito espaço, sendo que a expansão ocorre quando há interação e entrelaçamento entre os cristais. Com a anidrita os cristais formam-se na solução dos poros não gerando expansão expressiva, pois há espaço para os cristais se movimentarem.

A morfologia dos cristais da etringita tem direta relação com seu caráter expansivo. A etringita massiva (mássica) é responsável pela expansão. Já quando os cristais de etringita tem o formato de pequenos bastonetes, ou denominados por Tosun e Baradan (2010) de “*ball-etringita*”, não há expansão significativa.

## 2.10 SÍNTESE DO CAPÍTULO

No presente capítulo foram abordados os principais aspectos intervenientes nesta pesquisa, estes que apresentam relação direta com a produção da argamassa autonivelante.

Em relação ao sulfato de cálcio, nota-se que diferentes formas podem ser obtidas a partir de seu tratamento térmico. Cada forma de

sulfato de cálcio (anidrita, di-hidrato, hemidrato) apresenta características distintas em relação à sua forma cristalina, solubilidade, taxa de dissolução, reatividade com a água, dentre outros. Essas particularidades afetam diretamente o produto formado a partir deles, podendo resultar, no estado endurecido, em produtos sensíveis à ação da água, expansivos ou com retração, sendo ainda parâmetro essencial para a definição da morfologia e distribuição espacial dos hidratos formados. Assim sendo, vê-se que é indispensável a compreensão do tipo de sulfato de cálcio empregado na produção de materiais de construção, a exemplo da argamassa autonivelante.

Quanto aos aglomerantes empregados, a pesquisa bibliográfica permitiu identificar que em sistemas autonivelantes normalmente, são utilizados sistemas ternários, em alguns casos binários. Os sistemas ternários compreendem três aglomerantes sendo eles usualmente, o cimento Portland, cimento Aluminoso e Sulfato de cálcio. Já os sistemas binários são constituídos por cimento Aluminoso e Sulfato de cálcio. Dependendo do tipo de sulfato de cálcio usado, no caso da anidrita, esses sistemas necessitam de um ativador podendo ser, como exemplo, uma base tal como o hidróxido de cálcio, o próprio cimento Portland ou um sal como o sulfato de potássio e o sulfato de sódio. Esses ativadores permitem aumentar a taxa de dissolução da anidrita que demonstra hidratação lenta.

Em relação às dosagens usualmente utilizadas, há uma tendência nas pesquisas publicadas da produção de sistemas ternários contendo elevados teores de aglomerantes convencionais tal como o cimento Portland e, em alguns casos, o cimento Aluminoso. Normalmente o teor de sulfato de cálcio é minoritário em relação ao total de aglomerantes usados, não superando 30%. A presente tese propõe a utilização de teores superiores em sulfato de cálcio aos usualmente utilizados, baseando-se em estudos prévios publicados por Schaefer *et al.* (2010). O intuito da aplicação de maiores teores é a redução do fator clínquer (minimizando o consumo de cimento) e reutilização do subproduto industrial denominado fosfogesso atuando como sulfato de cálcio. A aplicação de sulfato de cálcio em argamassas autonivelantes é viável tecnologicamente, mas os mecanismos que estão associados são insuficientemente descritos, existindo uma lacuna importante entre a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico do produto.

Combinações de cimento Portland, cimento Aluminoso e sulfato de cálcio são frequentemente usadas para produzir aglomerantes que tenham pega e endurecimento rápidos. Esses materiais podem também

apresentar secagem rápida devida à absorção de água para a formação da etringita. Essas misturas ternárias são denominadas de sistemas etringíticos pois a etringita é o principal hidrato formado. A partir da fundamentação teórica, pode-se concluir que, a etringita é um hidrato volumoso e sua formação pode servir como compensadora de retração. Todavia, o mecanismo que sua formação e expansão envolve, apesar da investigação de alguns pesquisadores, não é completamente entendido. A etringita apresenta morfologia típica de cristais hexagonais ou agulhas, contudo o desenvolvimento dos hidratos nos sistemas etringíticos depende das proporções e do tipo de sulfato de cálcio utilizado, sendo este um assunto pouco abordado na comunidade científica. Àquele sulfato de cálcio com taxa de dissolução lenta, como é o caso da anidrita, acarreta na formação de cristais na forma de longas e finas agulhas. Já, no caso do uso de hemidrato e di-hidrato, que tem dissolução mais rápida, a etringita se forma preferencialmente em torno do grão de cimento com formato de bastonetes curtos.

Tanto o tipo de sulfato de cálcio usado quanto a morfologia dos cristais de etringita tem total relação com a estabilidade dimensional de materiais no estado endurecido. Alguns trabalhos científicos abordam que materiais produzidos com hemidrato e di-hidrato apresentam expansão acentuada, já, àqueles com anidrita resultam em retração, com pouca ou nenhuma expansão. A expansão ocorrida com hemidrato ocorre pois a etringita se estabelece em torno dos grãos de cimento acarretando em um pressão de cristalização que conduz à expansão. Os cristais de etringita podem também crescer de forma radial sobre o grão de cimento, ocupando espaço, sendo que a expansão é evidente quando os cristais interagem entre si. Com anidrita os cristais formam-se na solução dos poros não gerando expansão expressiva, pois há espaço para a movimentação dos cristais.

O tipo de retração normalmente estudada é a retração por secagem, esta que tem associação à perda de umidade para o meio, ocorrendo devida a evaporação parcial da água capilar e perda da água adsorvida. A retração por secagem está associada a outro fenômeno designado *curling* ou empenamento. O empenamento decorre da diferença de umidade e temperatura entre a camada superficial de uma massa de material e o seu interior. Pode-se dizer que, em se tratando da aplicação da argamassa autonivelante o estudo do *curling* é extremamente importante, haja vista que, se disposta em uma construção pode apresentar este fenômeno, conduzindo à perda de aderência de revestimentos, fissuras estruturais devido à perda de contato da placa

com a sub-base, deficiência no nivelamento do piso e mau funcionamento das juntas.

A fase aglomerante influencia no empenamento e alguns autores recomendam a aplicação de cimentos com retração compensada. Georgin *et al.* (2008) recomenda o uso de cimento sulfoaluminoso. Especificamente em argamassas autonivelantes, o *curling* é mais acentuado quando a mistura é à base de cimento Portland. Apesar da importância, o *curling* em sistemas ternários é objeto de estudo de poucos pesquisadores, devendo desta forma ser investigado.

Assim sendo, a pesquisa se propõe produzir argamassas autonivelantes a partir de fonte alternativa de sulfato de cálcio, e sua fundamentação está baseada no tratamento térmico, na cristalografia e na síntese do produto.

O segundo aspecto está vinculado ao uso de sistemas ternários para a formação de sistemas etringíticos, procurando compreender e relacionar a forma de sulfato de cálcio utilizada quanto à retração e/ou expansão observada, bem como, à morfologia dos produtos hidratados formados, haja vista, sua importância diante do desempenho e durabilidade do material.

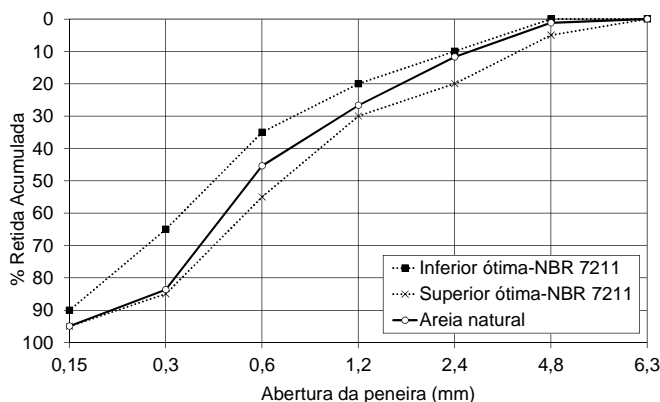
Ainda, a presente tese aborda a retração por secagem das argamassas autonivelantes, relacionando-a ao empenamento bem como ao tipo de sistema aglomerante utilizado.

### 3 CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E PROGRAMA EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Areia Natural

A curva granulométrica da areia natural empregada como agregado miúdo na produção das argamassas autonivelantes encontra-se dentro dos limites da zona ótima da NBR 7211: 2005, conforme Figura 54. A areia tem módulo de finura igual a 2,63.



**Figura 54 – Curva granulométrica da areia natural**

##### 3.1.2 Aglomerantes

Para a produção das argamassas autonivelantes foram estudados sistemas binários e ternários, usando dois e três tipos de aglomerantes, respectivamente, conjuntamente.

###### 3.1.2.1 Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio utilizado como matéria-prima foi o fosfogesso. Este material é proveniente do município de Imbituba-SC, denominado neste trabalho de FG REF.

O Hemidrato  $\beta$  produzido é conduzido ao forno em temperatura próxima de 190°C. A empresa não controla o período de calcinação

deste produto, entretanto, conforme as informações repassadas por ela, estima-se em 30 minutos a permanência no forno.

Neste trabalho, o fosfogesso (FG REF) e os produtos obtidos a partir dele são denominados sulfatos de cálcio.

O FG REF e Hemidrato  $\beta$  antes de serem utilizados no programa experimental foram secos em estufa a 105°C.

A partir do FG REF foi produzida uma anidrita sintética nomeada de fosfoanidrita (FGA). A FGA é resultado da calcinação em mufla em 4 temperaturas distintas, sendo: 350°C; 450°C; 550°C e 650°C. O intuito da calcinação é eliminar possíveis impurezas e produzir uma anidrita sintética do tipo II, que conforme pesquisa bibliográfica, é pouco solúvel.

Estudos realizados para a produção de anidrita sintética normalmente utilizam temperaturas mais altas às propostas nesta tese. Singh e Garg (2000) utilizaram temperaturas de 500 até 1000°C para produção de fosfoanidrita contudo, conforme Singh e Middendorf (2007) e Jonh e Cincotto (2007), pode-se obter a anidrita tipo II a partir de 300°C. Essa anidrita tipo II é menos solúvel viabilizando sua utilização como aglomerante na produção de argamassas autonivelantes à base de sulfato de cálcio, já que, este material (o sulfato) apresenta limitação quando da presença de umidade. A utilização de menores temperaturas para a produção da anidrita sintética resultam em menor gasto de energia para a valorização do subproduto industrial que é o fosfogesso.

As crescentes temperaturas de calcinação utilizadas visam ampliar a compreensão sobre as diferentes formas de sulfatos de cálcio que podem ser produzidas a partir do fosfogesso visando garantir a produção da anidrita II e certificando em qual é a temperatura que ela se forma.

Foram testados dois períodos de calcinação: 2 horas e 4 horas. Para evitar variáveis interferentes na produção da FGA manteve-se sempre a mesma massa de material para a calcinação, bem como, o posicionamento dos recipientes utilizados para a calcinação foi sempre mantido o mesmo dentro mufla.

A Tabela 22 abaixo relaciona os sulfatos de cálcio estudados e a denominação dada a cada um deles. A denominação da FGA irá variar segundo o período de calcinação adotado, sendo por exemplo FGA 550°C/4h quando calcinada durante 4 horas e/ou FGA 550°C/2h para o período de 2 horas. Após a calcinação o fosfogesso foi resfriado ao ar por aproximadamente 30 minutos e posteriormente embalado.



**Tabela 22 - Sulfatos de cálcio estudados e denominação adotada**

Sulfato de cálcio	Denominação	Temperatura de calcinação
Fosfogesso	FG REF	-
Hemidrato $\beta$	Hemidrato $\beta$	$\sim 190^{\circ}\text{C}$
Fosfoanidrita $350^{\circ}\text{C}$	FGA $350^{\circ}$	$350^{\circ}$
Fosfoanidrita $450^{\circ}\text{C}$	FGA $450^{\circ}$	$450^{\circ}$
Fosfoanidrita $550^{\circ}\text{C}$	FGA $550^{\circ}$	$550^{\circ}$
Fosfoanidrita $650^{\circ}\text{C}$	FGA $650^{\circ}$	$650^{\circ}$

### 3.1.2.2 Cimento

Para a produção das argamassas autonivelantes à base de sulfato de cálcio foram utilizados três tipos de cimento: Aluminoso (ALU); Portland CP II-F (CP) e CP V ARI.

As análises químicas dos cimentos utilizados estão apresentadas na Tabela 23. A análise do cimento aluminoso foi realizada no laboratório ValoRes por espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX). Para isto, fez-se uma pastilha prensada a partir de 2 gramas do aglomerante e esta foi conduzida para análise. Os demais resultados químicos foram fornecidos pelo fabricante dos cimentos.

O cimento aluminoso utilizado neste estudo foi do tipo “*Fondu*”, produto classificado como CAC 60, conforme a norma NBR 13847 (2012), e cujas características físico-químicas estão descritas da Tabela 24 até a

Tabela 28 apresentadas na sequencia abaixo.

Segundo as classes de aluminosos apresentadas por Scrivener *et al.* (1999) é um cimento de baixa alumina e baixo ferro. Em comparação ao cimento Portland, o cimento aluminoso, tem maior teor de alumina, sendo este seu principal constituinte químico. A Tabela 24 apresenta as principais características físico-mecânicas do cimento aluminoso fornecidas pelo fabricante. Já na Tabela 25 estão as características dos cimentos Portland.

**Tabela 23 – Análise química dos cimentos (%)**

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	PF
ALU	60,32	34,39	4,09	ND	0,36	0,51	0,15	0,04	0,56
CP II-F	4,13	59,38	18,32	2,73	2,44	ND	ND	ND	5,56
CPV ARI	5,10	63,71	19,36	2,84	3,02	ND	0,16	0,83	3,80

ND = não determinado

**Tabela 24 – Características do cimento aluminoso segundo fabricante**

Característica	Resultados
Resistência à compressão – 6 horas (MPa)	47
Resistência à compressão – 24 horas (MPa)	67
Tempo de início de pega (min)	157
Tempo de fim de pega (min)	178
Espalhamento após 15 min (%)	70
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,22*
Superfície específica (Blaine) (cm <sup>2</sup> /g)	3877*

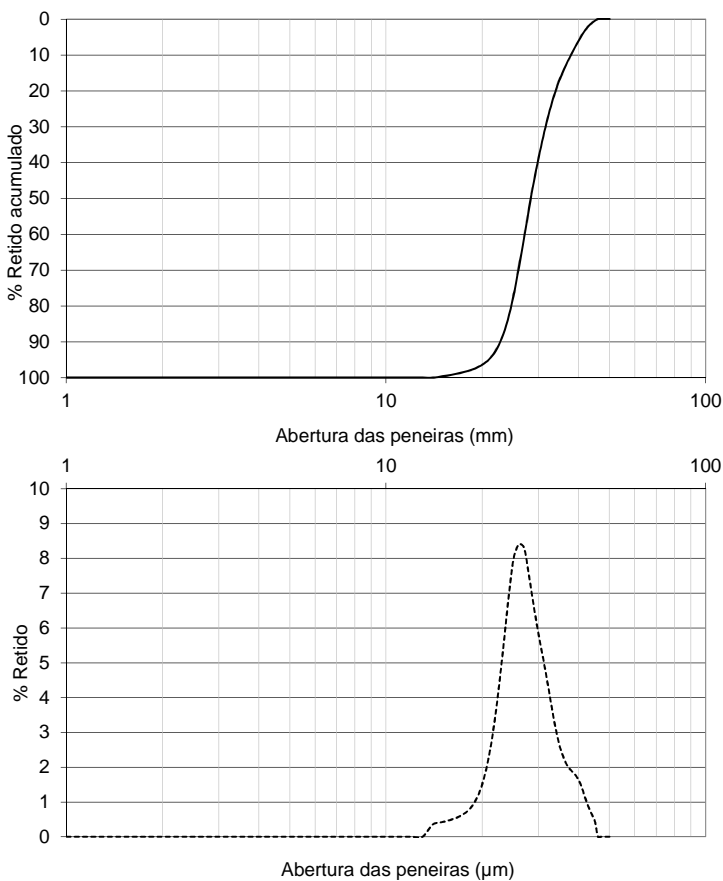
\*Ensaio realizado no laboratório ValoRes.

**Tabela 25 – Perda ao fogo, resíduo insolúvel e tempos de pega dos cimentos Portland CP II-F 32 e CP V ARI segundo laudo do fabricante**

Ensaio	CP V	CP II-F
Perda ao fogo (%)	3,80	5,56
Resíduo insolúvel (%)	0,73	1,61
Resíduo na peneira 75 µm %	0,00	3,54
Resíduo na peneira 37 µm %	1,80	17,36
Início de pega	120 min	172 min
Fim de pega	180 min	212 min
Resistência à compressão (1 dia)	28,9 MPa	13,4 MPa
Resistência à compressão (3 dias)	41,5 MPa	27,2 MPa
Resistência à compressão (7 dias)	45,9 MPa	33,3 MPa
Resistência à compressão (28 dias)	54,1 MPa	40,7 MPa
Área específica (Blaine)* (cm <sup>2</sup> /g)	4390	3223
Massa específica* (g/cm <sup>3</sup> )	3,12	3,11

\*Ensaio realizado no laboratório ValoRes.

A distribuição granulométrica do cimento aluminoso utilizado está apresentada na Figura 55. O diâmetro médio (D50) do cimento aluminoso é 22,30  $\mu\text{m}$ .



**Figura 55 – Distribuição granulométrica do cimento aluminoso**

### 3.1.3 Aditivos químicos

Scrivener (2001) comenta que os tipos clássicos de superplastificantes utilizados para concretos de cimento Portland, tais como lignossulfatos e polinaftalenos sulfonados, não apresentam efeitos significativos em misturas de cimento aluminoso.

Raeder (2005) em estudo com concretos produzidos com cimento aluminoso verificou que aditivos à base de policarboxilato apresentam melhor desempenho em relação àqueles de naftaleno. O autor aborda que o desempenho destes aditivos é influenciado por diversos fatores como tempo de mistura, momento da adição do aditivo no processo, teor de aditivo, dentre outros.

AÍTCIN (2000) ressalta que algumas combinações de aditivos podem produzir resultados satisfatórios em pastas e não apresentarem bom desempenho quando aplicadas em materiais devido às diferentes condições e composições de mistura.

Assim sendo, é muito importante a realização de testes de compatibilidade entre o aditivo e a mistura produzida a fim de se obter a fluidez desejada. Realizou-se então estudos de compatibilidade com dois tipos de aditivos superplastificantes, sendo um deles à base de naftaleno e o outro à base de policarboxilato.

São usualmente executados dois métodos de análise da compatibilidade e avaliação dos aditivos quanto ao seu poder fluidificante e alterações de fluidez de pastas de cimento ao longo do tempo, o miniabatimento e o método do funil de Marsh (NBR 7682/83). AÍTCIN (2000) cita que o método de miniabatimento requer uma quantidade menor de material sendo a pasta avaliada em comportamento estático. O funil de Marsh permite a avaliação da pasta em condições dinâmicas. No programa experimental proposto realizou-se o estudo de saturação do aditivo com o funil de Marsh.

Os aditivos superplastificantes estudados nas misturas foram fornecidos pela Rheoset, e conforme dados técnicos do fornecedor apresentam as seguintes características:

- de base naftaleno (TEC-FLUID 3000): tem coloração castanha escura e odor característico, com peso específico de  $1,16 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ , teor de sólidos de 31% e pH 7,5.

- de base policarboxilato (TEC-FLOW 8000): tem peso específico de  $1,10 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ , teor de sólidos de 49% e pH 5,5.

Utilizou-se um modificador de viscosidade, chamado RHEOPOL 100, Rheoset, para manter a mistura coesa e sem segregação. O estado

físico deste aditivo é em pó, tem coloração branca e é solúvel em água, aumentando sua viscosidade. É um polímero de alto peso molecular com faixa de concentração de 100%. É um aditivo com polímero denominado de éter celulose, sendo especificamente o HEC – hidroxietil celulose. Polímeros como o HEC são designados de agentes espessantes ou modificadores de viscosidade, sendo seu efeito diretamente proporcional à sua massa molecular (O'CONNOR e GEHRKE, 2001).

Os retardadores ácido cítrico e gluconato de sódio foram adicionados em algumas misturas com a finalidade de manutenção da trabalhabilidade ao longo do tempo.

### 3.1.3.1 Ativadores

Como ativadores utilizou-se cal hidratada (CH II) e sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) PA.

## 3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi dividido em sete etapas, conforme apresentado na Figura 56.

A primeira etapa do programa consistiu na caracterização dos materiais primários. Nesta etapa foram realizados ensaios de caracterização física dos materiais, tais como massa específica aparente, granulometria a laser e blaine. Foram feitas as análises químicas, mineralógica, de solubilidade e também os ensaios de solubilização para avaliação das impurezas presentes nos diferentes tipos de sulfato de cálcio. Nesta etapa, ainda, foi produzida a anidrita sintética por calcinação e realizada sua caracterização.

A etapa dois refere-se ao estudo de viabilidade da utilização dos sulfatos de cálcio estudados. Nesta fase avaliou-se a influência do superplastificante, do teor de cimento utilizado e dos ativadores na resistência mecânica em 1 dia, 7 e 28 dias e da manutenção do espalhamento por um período de 3 horas. A partir do estudo de viabilidade, as argamassas autonivelantes com os melhores resultados de resistência à compressão associado do espalhamento mantido ao longo de 3 horas foram selecionados para o estudo da degradação em água por meio dos ensaios de imersão e imersão-secagem. Teve-se por objetivo verificar a eficiência da dosagem em relação à sensibilidade do sulfato de cálcio em água.

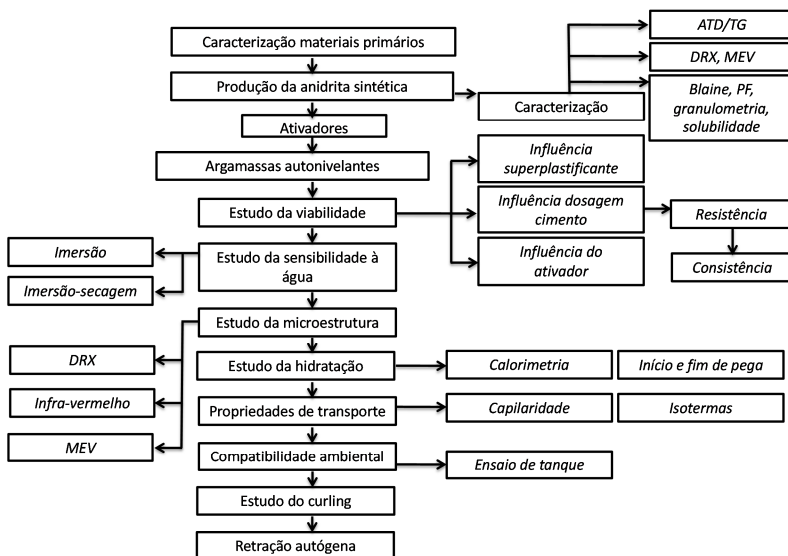
A terceira etapa consistiu no estudo da microestrutura, onde os hidratos cristalizados foram identificados pela técnica da difração de raios-X (DRX). A microestrutura formada, bem como a forma dos cristais, foi observada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A quarta etapa baseou-se no estudo do desenvolvimento da hidratação dos sistemas aglomerantes. Executou-se o ensaio de calorimetria tendo como objetivo compreender a cinética de evolução do calor nas amostras com cimento aluminoso, que é um material com alta liberação de calor. Os tempos de início e fim de pega foram verificados, pois conforme algumas pesquisas realizadas em comparação ao cimento Portland o cimento aluminoso apresenta tempos de pega menores (EMOTO e BIER; 2010).

Na quinta etapa conduziu-se o estudo das propriedades de transporte, absorção de água por capilaridade das argamassas e também de seu comportamento quando expostas em diferentes umidades relativas.

A sexta etapa correspondeu ao estudo de compatibilidade ambiental. Como o fosfogesso é um subproduto industrial podendo conter impurezas, a execução do ensaio de tanque nas argamassas autonivelantes produzidas tornou-se indispensável para certificar que esta é um material de baixo impacto ambiental.

Na etapa final do programa experimental foi avaliado o fenômeno da retração por secagem por meio da medida do empenamento pelo ensaio chamado *curling* (PERIUS, 2009). Observou-se também a estabilidade dimensional por meio do ensaio de retração autógena com relógio comparador preconizado pela NBR 15261 (2005).



**Figura 56 – Esquema geral do programa experimental**

### 3.2.1 Caracterização das matérias primas

#### 3.2.1.1 Granulometria a laser

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser é muito utilizada em diversos setores devido à sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. Por este método, as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) formando um invólucro tridimensional de luz.

O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula.

O ensaio de granulometria foi conduzido no equipamento Microtrac S3500. A granulometria a laser foi usada para mensurar o tamanho das partículas dos sulfatos de cálcio.



### 3.2.1.2 Determinação da superfície específica pelo métodos de Blaine

A superfície específica dos materiais foi determinada conforme ABNT NBR NM 76:1998 Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine).

### 3.2.1.3 Análise térmica diferencial acoplada de análise termogravimétrica

A análise térmica diferencial acoplada da análise termogravimétrica (ATD-TG) permitiu acompanhar os efeitos térmicos (endotérmicos e exotérmicos) bem como, as perdas de massa associadas à desidratação que ocorre no material submetido a um ciclo de temperatura imposta sob atmosfera controlada.

As amostras submetidas à análise devem ter dimensão inferior a 100µm, a análise é feita com 50 mg da amostra. O aumento de temperatura varia da temperatura ambiente até 1000°C com uma velocidade de 5°C/ min. Utilizou-se o equipamento STD Q600, da TA *instruments*, com atmosfera em nitrogênio ultrapuro.

### 3.2.1.4 Análise mineralógica por difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é um método de análise cristalográfica que possibilitou acessar a natureza das redes cristalinas dos produtos analisados e identificar uma fase mineral desde que seja bem cristalizada e que tenha teores de no mínimo de 2 a 3%.

A análise consiste na medida do ângulo de difração de um feixe de raios X que atinge uma rede cristalina de átomos, permitindo determinar o tipo de rede (o volume de uma malha, o espaço interatômico e o empilhamento de átomos).

O comprimento de onda empregado localiza-se no raio  $K\alpha=1,54$  Å. A gama analisada entre  $2\theta$  é de 4° à 70° com um passo de 0,022°.

### 3.2.1.5 Ensaio de solubilização

O procedimento de solubilização foi realizado conforme estabelecido na NBR 10.006 (2004) – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.

Em um recipiente dispõe-se a amostra seca e adiciona-se água deionizada, mantendo-se relação líquido/sólido igual a 4. A mistura deve ser agitada em baixa velocidade durante 5 minutos. Terminada a agitação, o recipiente deve ser tampado e mantido em repouso pelo período de 7 dias, em temperatura até 25 °C.

Após o período de repouso executa-se a medição do pH. Para a obtenção do extrato solubilizado, após os 7 dias, filtra-se a amostra utilizando papel filtro analítico Whatman 40 de 8 µm de abertura, embebido em HNO<sub>3</sub> com concentração de 1,0 N, com o auxílio de uma bomba de vácuo.

A partir do filtrado foram extraídas alíquotas (4ml) para análise por espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).

### 3.2.1.6 Ensaio de solubilidade

O experimento baseou-se no procedimento proposto por Cavalcante *et al.* (1987). Em proveta graduada foram adicionadas diferentes massas de sulfato de cálcio em 1 litro de água destilada. As massas de sulfato de cálcio utilizadas foram: 2, 4, 6, 8 e 10 g. A relação água/sólidos mantida em cada proveta foi: 0,5; 0,25; 0,17; 0,125 e 0,1.

Define-se solubilidade como a máxima quantidade de um material dissolver-se em um líquido. A unidade adotada para a solubilidade sendo como gramas/litro.

A taxa de dissolução de um sulfato de cálcio está relacionada com a sua rapidez de dissolver-se em meio aquoso.

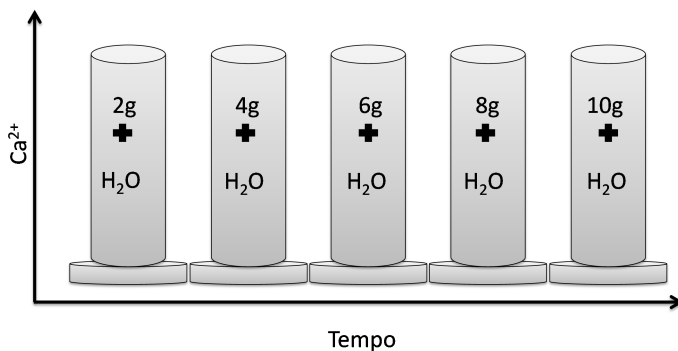
É possível verificar a taxa de dissolução de um sulfato de cálcio através da estimativa do seu conteúdo dissolvido (gramas/litro) em meio aquoso em função da relação CaSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>O (Zhang, Lin e Tong; 1996). Uma vez que um sulfato de cálcio entra em contato com a água inicia sua dissolução e promove-se uma solução saturada de íons Ca<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (SIEVERT *et al.*; 2005).

Desta forma, para o ensaio de solubilidade dos sulfatos de cálcio estudados nesta pesquisa foi quantificado o Ca<sup>2+</sup> (g/l) dissolvido em crescentes relações sulfato de cálcio/H<sub>2</sub>O.

A fim de verificar a solubilidade ao longo do tempo realizou-se a quantificação do íon Ca<sup>2+</sup> dissolvido nos períodos de 0, 3, 11, 18, 26 e 62 dias. Esses períodos foram chamados de P0, P3, P11, P18, P26 e P62. Nos referidos períodos fez-se a filtração por gravidade de pequenas alíquotas (8 ml) do solubilizado utilizando-se papel filtro de 25 µm. Realizou-se a medição da condutividade elétrica em cada período.

Utilizou-se para a determinação da condutividade elétrica o equipamento Digimed DM-32 contendo célula de condutividade em disco de platina e haste em vidro. A faixa típica de leitura é de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 100  $\text{mS}/\text{cm}$ . A Figura 57 apresenta o esquema do ensaio.

Para a quantificação do  $\text{Ca}^{2+}$  dissolvido, foram extraídas alíquotas (4ml) do material para análise por espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX). Os ensaios foram realizados após agitação das amostras líquidas e posterior filtração. Após a coleta da alíquota, a amostra líquida, foi inserida em um recipiente circular em polipropileno coberto por filme de polipropileno de elevada pureza, próprio para os ensaios no EDX.



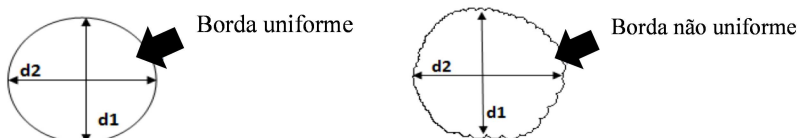
**Figura 57 – Esquema do ensaio de solubilidade do sulfato de cálcio**

### 3.2.2 Estudo da viabilidade da produção de argamassas autonivelantes

O estudo de viabilidade consistiu em buscar uma dosagem em que fosse possível atingir resistência à compressão de 10 MPa após 24 horas e 20 MPa aos 28 dias da produção da argamassa autonivelante, apresentando espalhamento entre 250-270 mm.

Não foi permitida nenhuma segregação nas misturas, sendo um critério adotado para sua observação visual foi a borda produzida pela argamassa autonivelante na mesa para determinação do espalhamento. As argamassas autonivelantes que apresentaram bordas não uniformes, como visto na Figura 58, foram consideradas como “possível de segregação”. Outro aspecto importante é que a borda não pode ser líquida e a mistura deveria apresentar-se homogênea e coesa.

Quando da determinação do espalhamento da argamassa autonivelante na mesa de consistência executou-se também um teste simples que consistiu na produção de uma abertura com uma espátula no centro da argamassa autonivelante a fim de verificar se ela seria capaz de fechar essa abertura espontaneamente. Esse critério indica se a argamassa é efetivamente autonivelante.



**Figura 58 – Condição de borda uniforme e não uniforme (MARTINS, 2009)**

#### 3.2.2.1 Preparação das argamassas autonivelantes

Para a preparação das argamassas autonivelantes os seguintes procedimentos foram efetuados:

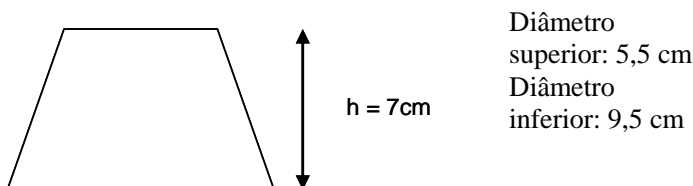
- Com a cuba da argamassadeira seca, adicionou-se todos os materiais secos: areia, cimentos, sulfato de cálcio e aditivos em pó. Realizou-se a mistura em velocidade lenta durante 1 minuto.
- Em seguida, foi adicionada a água e o aditivo superplastificante líquido. O superplastificante líquido

foi previamente diluído na água de mistura. Misturou-se por mais 1 minuto em velocidade baixa.

- Ao término dos 2 primeiros minutos, a argamassadeira foi desligada e executou-se a homogeneização manualmente de todos os materiais inseridos na cuba com o auxílio de uma espátula. Em seguida, misturou-se em velocidade baixa por 30 segundos.

### 3.2.2.2 Medida do espalhamento

A fim de verificar o espalhamento em argamassas autonivelantes utilizou-se o cone apresentado na Figura 59.



**Figura 59 – Características do cone utilizado para a medida do espalhamento**

O cone foi disposto ao centro da mesa de consistência e preenchido com a argamassa autonivelante. A mesa e o cone devem ser umedecidos anteriormente do preenchimento do cone com a argamassa. O cone foi retirado de uma só vez, a argamassa espalhou-se na mesa de consistência sem a aplicação de nenhum golpe permitindo a medida de dois diâmetros perpendiculares, dos quais resultou uma média obtendo-se assim o espalhamento.

Para verificação da manutenção do espalhamento em argamassas autonivelantes esse procedimento foi repetido a cada 30 minutos, remisturando a mistura em argamassadeira com velocidade lenta por 30 segundos. O ensaio de manutenção do espalhamento teve duração de 3 horas.

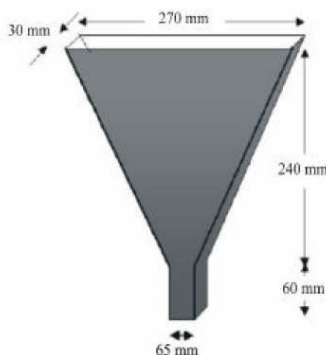
Para as argamassas, a medida do espalhamento ideal foi no mínimo considerado de 250-270 mm, sem segregação, conforme Georgin *et al.*(2008).

### 3.2.2.3 Funil-V

A fim de verificar a viscosidade plástica da argamassa autonivelante executou-se o ensaio do Funil-V, segundo a NBR 15823-5:2010. A norma é específica para concretos autoadensáveis podendo ser utilizada para a caracterização reológica das argamassas autonivelantes.

É um ensaio de fluxo confinado que relaciona a viscosidade com o tempo necessário para que todo o material escorra através de um orifício.

Conforme o anexo A contido na Parte 1 da referida norma a viscosidade plástica depende do local em que o material será aplicado. Quando o tempo de escoamento mantém-se entre 9 e 25 segundos apresenta viscosidade adequada para a maioria das aplicações correntes. O funil V utilizado está apresentado na Figura 60.



**Figura 60 – Funil V**

#### 3.2.2.4 Propriedades mecânicas das argamassas autonivelantes

Os corpos-de-prova de dimensão 4x4x16 cm foram utilizados para o estudo das resistências mecânicas obtidas pelas argamassas fluidas autonivelantes. Após 24 horas os corpos-de-prova foram desmoldados e conservados em sala climatizada com temperatura de  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa igual ou superior a 50 %.

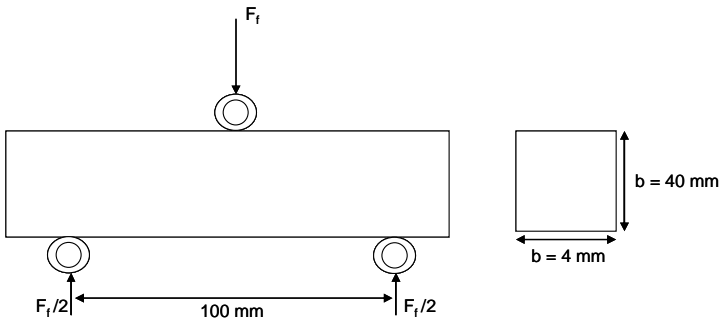
As resistências à compressão e tração por flexão foram verificadas nas idades de 1 dia, 7 e 28 dias.

- **Tração por flexão**

O ensaio de tração por flexão foi realizado com uma prensa hidráulica.

O ensaio de flexão com 3 pontos permite solicitar em flexão um corpo de prova sobre 2 apoios equidistantes espaçados em 10 cm aplicando-se uma carga vertical. A carga vertical foi aplicada a uma velocidade constante de 1 mm/s.

A ruptura de cada corpo de prova foi realizada conforme o dispositivo da Figura 61.



**Figura 61 – Ensaio de tração por flexão em 3 pontos**

Se  $F_f$  é a carga de ruptura do corpo de prova em flexão, o momento da ruptura vale  $F_f/4$  e a resistência à tração correspondente é:

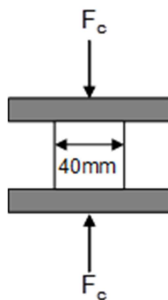
$$R_f = 1,5 \cdot F_f \cdot l / b^3$$

Considerando as dimensões do corpo de prova (40x40x160mm), a resistência à flexão é:

$$R_f (\text{MPa}) = 0,234 \cdot F_f (\text{N}).$$

#### • Compressão

Após o ensaio de tração por flexão foram obtidas duas metades dos corpos-de-prova 40x40x160mm para serem rompidos em compressão conforme Figura 62 abaixo:



**Figura 62 – Dispositivo para a medida da resistência em compressão**

Se  $F_c$  é a carga de ruptura a resistência à compressão então é:

$$R_c = F_c/b^2$$

Considerando as dimensões do corpo de prova a resistência em MPa:

$$R_c \text{ (MPa)} = F_c/1600 \text{ (N)}$$

### 3.2.2.5 Estudo da degradação em água

#### 3.2.2.5.1 Taxa de degradação em água das argamassas autonivelantes

Os ensaios de degradação em água foram efetuados após 28 dias de cura ao ar em sala climatizada das argamassas autonivelantes. O procedimento baseou-se nos trabalhos de Singh, Garg e Rehsi (1990) e Kuryatnyk (2007).

A taxa de degradação pela ação da água e devido à influência dos ciclos de imersão e imersão-secagem foi definida como a relação entre a resistência mecânica do material após os ensaios de imersão e/ou imersão-secagem e a resistência aos 28 dias.

$$k = \frac{R(28\text{dias}) - R(\text{ensaios})}{R(28\text{dias})}$$

$R(\text{ensaios})$  : Resistência mecânica das amostras após 28 dias imersas em água ou 28 ciclos de imersão-secagem.

$R(28\text{dias})$  : Resistência mecânica das amostras aos 28 dias de cura ao ar em sala climatizada.

Se o coeficiente  $k$  é superior a 0 considera-se que a estrutura do material é degradada.

Quando  $k$  é inferior ou igual a 0 o material é considerado como resistente à ação da água ou à influência dos ciclos de imersão-secagem.

#### • Ensaio de imersão

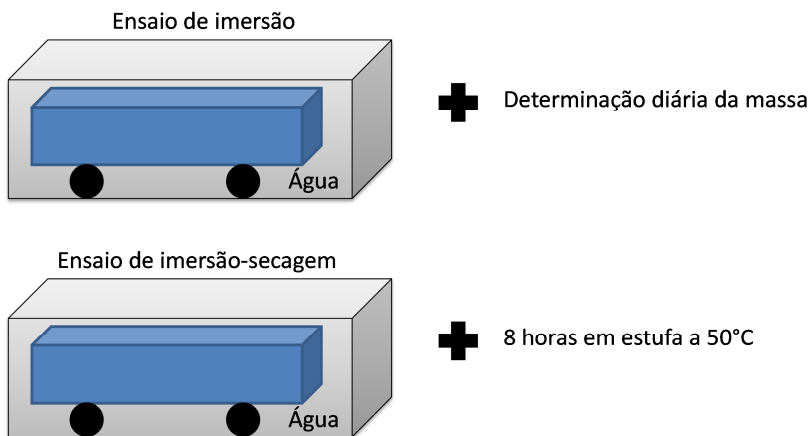
Inicialmente, para o ensaio de imersão, determinou-se a massa do corpo de prova após 28 dias de cura ao ar em sala climatizada. Posteriormente, este mesmo corpo de prova foi disposto em um recipiente e imerso com água. A água foi renovada semanalmente mantendo-se o mesmo volume durante todo o ensaio. A massa da amostra foi ser mensurada diariamente durante os 28 dias de ensaio. As informações sobre absorção ao longo do tempo foram obtidas



diariamente, podendo-se gerar uma curva acumulada referente à absorção de água. Ao final dos 28 dias de imersão a amostra foi retirada da água e determinou-se a sua resistência mecânica após 24 horas, estando a amostra ainda úmida. O coeficiente  $k$  é obtido pela relação entre as resistências aos 28 dias e após 28 dias de imersão em água.

- **Ensaio de imersão-secagem**

Para o ensaio de imersão-secagem determinou-se a massa do corpo de prova após 28 dias de cura ao ar em sala climatizada. Em seguida, o corpo de prova foi colocado em estufa à temperatura de 35°C durante o período de 8 horas. Após esse tempo na estufa dispos-se o corpo de prova em um recipiente para que permanecesse imerso em água durante 16 horas. Esse procedimento foi repetido diariamente até que fosse completo 28 ciclos de imersão-secagem. Da mesma forma do efetuado no ensaio de imersão, a água foi renovada semanalmente e o mesmo volume foi mantido durante todo o ensaio. A massa da amostra foi mensurada diariamente durante os 28 ciclos de imersão-secagem. As informações sobre absorção ao longo do tempo foram determinadas diariamente, podendo-se gerar uma curva acumulada referente à absorção de água. Ao final dos 28 ciclos de imersão-secagem a amostra foi retirada da água e sua resistência mecânica foi verificada após 24 horas, estando a amostra ainda úmida. O coeficiente  $k$  é obtido pela relação entre as resistências aos 28 dias e após 28 ciclos de imersão-secagem. O esquema dos ensaios de degradação estão apresentados na Figura 63.



**Figura 63 – Esquema dos ensaios de degradação em água**

### 3.2.3 Estudo da microestrutura das argamassas autonivelantes

O estudo da microestrutura foi conduzido tanto em pasta pura quanto em fragmentos da argamassa autonivelante para estudo na idade de interesse.

Quando executado em argamassa, a preparação das amostras consistiu em selecionar a parte central do corpo de prova e posteriormente fragmentá-lo em partículas próximas a 2 cm. Em almofariz fez-se a trituração da totalidade dos fragmentos da parte central da amostra e, então, executou-se peneiramento completo em malha inferior a 100  $\mu\text{m}$ . A relação água/sólido dependeu da mistura da argamassa estudada.

Para a condução dos estudos em pasta foram moldados minicilindros de 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura. A relação água/sólido utilizada foi igual a 0,5. Duas condições de conservação das amostras foram estudadas:

- Endógena: após 24 horas da moldagem as amostras foram embaladas em filme PVC e posteriormente inseridas em embalagem plástica, minimizando ao máximo a entrada de ar.

- Ao ar: amostras conservadas em sala climatizada à temperatura de 20°C e umidade de 50%.

As amostras cilíndricas das pastas foram trituradas em almofariz e posteriormente fez-se o peneiramento completo em malha inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

Tanto no estudo com pastas quanto com argamassas fez-se a parada de hidratação com imersão dos fragmentos na acetona, conforme as etapas abaixo (PEYSSON, 2005):

1. Fragmentação grosseira da amostra, com fragmentos em torno de 2cm;

2. Imersão em acetona dos fragmentos da amostra;

3. Nas primeiras 8 horas houve renovação da acetona de hora em hora, buscando permitir a entrada da acetona em toda a porosidade da amostra e evitando que ela se misturasse com a água dos poros;

4. Conservação dos fragmentos da amostra imersos na acetona durante 48 horas dentro de um dessecador;

5. Filtragem da solução em um Buchner para extrair a acetona excedente;

6. Após a filtragem disposição das amostras em um dessecador contendo sílica gel evitando sua carbonatação por 48 horas.

7. Redução da dimensão dos fragmentos das amostras a um diâmetro inferior a 100  $\mu\text{m}$  e análise por diferentes métodos (ATD-ATG, DRX, MEV, dentre outros).

#### 3.2.3.1 Análise térmica diferencial acoplada de análise termogravimétrica

O procedimento do ensaio está descrito no item 3.2.1.3.

#### 3.2.3.2 Análise mineralógica por difração de raios X

O procedimento do ensaio está descrito no item 3.2.1.4.

#### 3.2.3.3 Análise da morfologia por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura contribuiu com informações sobre as fases cristalinas das matérias primas, dos produtos de calcinação e dos hidratos formados ao longo do processo de endurecimento.

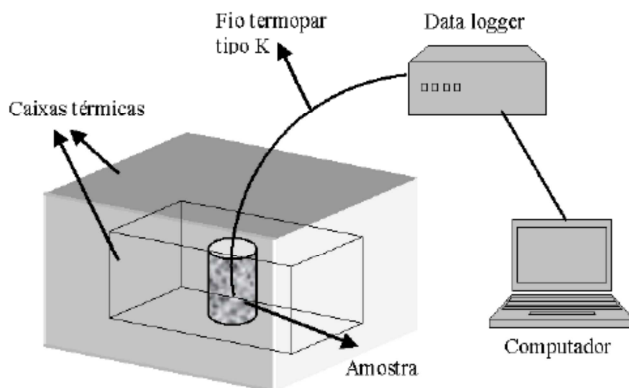
A técnica utilizada consiste em utilizar elétrons emitidos pela superfície de um sólido quando ele é bombardeado por um feixe de elétrons com energia na ordem de Kev. O feixe de elétrons emitido por um filamento de tungstênio é inicialmente acelerado e concentrado. A tensão de aceleração do feixe é de 15 KV. Um dispositivo intermediário permite ao feixe varrer a superfície a examinar.

As amostras foram preparadas com banho de ouro e coladas com cobre. É necessário que as amostras estejam secas para que a corrente não seja interrompida no momento do ensaio e para eu a água não condense na coluna.

### 3.2.4 Estudo da cinética de hidratação

#### 3.2.4.1 Calorimetria semi-adiabática

Para a medição da evolução de calor será utilizado um calorímetro semi-adiabático tipo de Langavant, tendo como base os procedimentos do laboratório Valores. O aparato experimental está esquematizado na Figura 64.



**Figura 64 – Aparato experimental para o ensaio de calorimetria (ANDRADE, 2008)**

Para o ensaio, a amostra de argamassa autonivelante no estado fresco, deve ser disposta em um recipiente cilíndrico de poliestireno expandido com espessura das paredes de 1,5 cm, altura de 12 cm e diâmetro de 7 cm. Para aquisição dos dados do calor o termopar deve ser localizado na metade da altura da amostra, sendo em 6 cm.

O ensaio com o calorímetro foi realizado em ambiente climatizado. A aquisição de dados é realizada por um data logger Hewlett-Packard, modelo 34970A conectado a um microcomputador, com leituras a cada 20 segundos.

O estudo da calorimetria semi-adiabática permitiu a avaliação da cinética de hidratação por meio da determinação dos parâmetros: variação de temperatura ( $\Delta T_i$ ), capacidade térmica da amostra ( $C_s$ ), calor total gerado ( $Q_{\max}$ ) e taxa de calor gerado ( $Q_i$ ). Para o experimento foram produzidas pastas com relação água/aglomerante 0,5. As leituras foram executadas durante 24 horas.

a) Durante o ensaio de calor são realizadas leituras da temperatura ao longo do tempo, desta forma permite-se determinar a evolução do calor ao longo do tempo de ensaio. Outro parâmetro é a variação de temperatura determinada a partir da diferença da temperatura no tempo  $i$  e a temperatura inicial:  $\Delta T_i = T_i - T_1$ .

b) A capacidade térmica da amostra leva em consideração a massa e o volume da amostra de argamassa, a quantidade de aglomerante e as características de calor específico ( $c_i$ ) dos materiais:  $C_s = m_s \cdot \Sigma(g_i \cdot c_i)$ .

Sendo  $m_s$  em Kg,  $g_i$  em Kg/Kg,  $c_i$  em kJ/Kg.K. A unidade da capacidade térmica é J/K.

**Tabela 26 – Calor específico ( $c_i$ ) considerado para os materiais estudados (ANDRADE, 2008; MANZELLO *et al.*, 2008; PERIUS, 2009 )**

Unidade	Cimento	Sulfato de cálcio	Água
kJ/Kg.K	0,837	1,089	4,186
J/Kg.K	837	1089	4186
kcal/Kg.°C	0,20	0,26	0,9998

c) Com o desenvolvimento do calor ao longo do tempo é possível determinar o desenvolvimento do calor gerado levando-se em conta a capacidade térmica calculada.

$$Q_i = \frac{C_s \Delta T_i}{m_c}$$

Equação 3.0

$Q_i$  é a quantidade de calor gerada no tempo  $i$ , em J/g;

$C_s$  é a capacidade térmica da amostra, J/K;

$\Delta T_i$ : variação de temperatura no tempo  $i$ , em °C;

$m_c$ : massa de cimento na amostra, em g.

d) A taxa de calor gerado no tempo ( $\Delta Q_i$ ) relaciona a quantidade de calor gerado no tempo  $i$  (J/g) no tempo  $i$  em horas. Sendo:  $\Delta Q_i = Q_i/t$ . A unidade é J/g/h.

e) O acumulado da quantidade de calor gerado ao longo do tempo resulta na quantidade de calor total. Tem-se desta forma  $Q_{\max} = \Sigma Q_i$ .

#### 3.2.4.2 Início e fim de pega

A determinação da consistência normal e dos tempos de pega foi realizada conforme a norma NBR 9997 (1997) – Cimento aluminoso: determinação da consistência normal e dos tempos de pega.

### 3.2.5 Propriedades de transporte

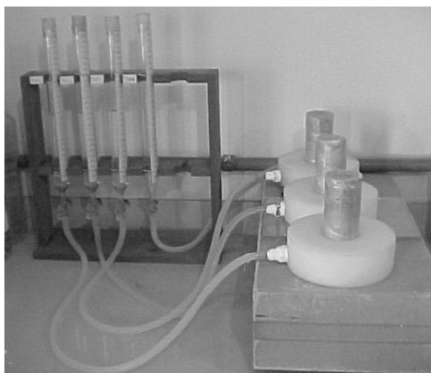
#### 3.2.5.1 Absorção por capilaridade

O procedimento utilizado no ensaio de absorção de água por capilaridade consistiu na medição da variação da altura, ao longo do

tempo, por meio de uma coluna de água destilada contida em um tubo de Mariotte graduado. Assim sendo, relacionou-se a variação da altura da coluna de água no tubo de Mariotte com a quantidade de água absorvida pela amostra. Este procedimento permitiu realizar leituras consecutivas para cada unidade de volume ingressado na amostra. A absorção de água foi determinada nos períodos de 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 270, 360, 450, 1440, 1800, 2880 e 4320 minutos.

A Figura 65 apresenta o aparato experimental do laboratório. Valores utilizados no ensaio de absorção de água por capilaridade.

A menor leitura possível neste aparato é de um volume de cerca de 0,5 cm<sup>3</sup>. Os corpos de prova foram previamente secos em estufa a 50°C até constância de massa.



**Figura 65 – Ensaio de absorção por capilaridade (SANTOS *et al.*, 2007)**

Para o ensaio foram utilizados corpos de prova cilíndricos (5x10 cm) nas idades de 1 e 28 dias.

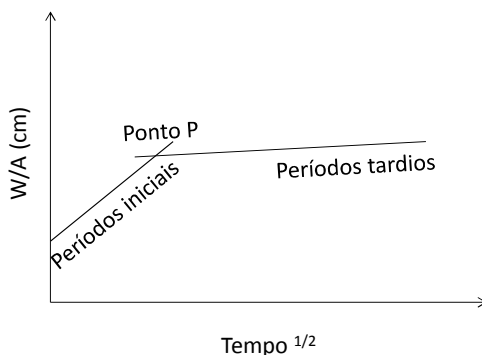
A relação entre o volume do líquido absorvido (cm<sup>3</sup>) pela área da seção transversal do corpo de prova (X) em função da raiz do tempo permitiu determinar o coeficiente de sorptividade mediante a inclinação da curva.

Usualmente admite-se que a absorção de água por unidade de área superficial da amostra (W) segue uma relação linear com a raiz quadrada do tempo (MARTYS e FERRARIS, 1997):

$$\frac{w}{A \cdot \rho_{\text{água}}} = S\sqrt{t} + S_0 \quad \text{Equação 3.1.}$$

Onde  $W$  é o volume de água absorvido,  $A$  é a área superficial da amostra exposta,  $t$  o tempo,  $S$  é a sorptividade (inclinação da curva que relaciona  $W/A$  versus  $t^{1/2}$ ) e  $S_0$  é um termo de correção adicionado para considerar os efeitos de superfície no momento em que a amostra é disposta em contato com a água.

Como é mostrado no esquema abaixo (Figura 66) a absorção capilar é dividida em dois estágios, ambos lineares com o tempo. Nos períodos iniciais o coeficiente de absorção é atribuído ao fenômeno de preenchimento dos maiores poros e vazios. O Ponto P representa o momento em que o caminho de percolação da água na amostra é formado.



**Figura 66 – Cálculo do coeficiente de sorção (Adaptado de Lamberet, 2005)**

### 3.2.5.2 Isotermas de adsorção

Para a determinação das isotermas de adsorção foram empregados sete diferentes sais: hidróxido de potássio (KOH), acetato de potássio ( $KCH_3CO_2$ ), cloreto de magnésio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), bicromato de sódio ( $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ ), nitrito de sódio ( $NaNO_2$ ), cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ). Os sais utilizados fornecem os seguintes valores de umidade relativa: 6, 20, 31, 47, 65, 76 e 96%, respectivamente.

As amostras para o ensaio foram obtidas mediante o corte de um corpo de prova  $4 \times 4 \times 16$  cm priorizando sua parte central. A partir da parte central, fragmentos cúbicos, ou o mais próximo possível dessa

forma, foram cortados com serra seca. Cada fragmento apresentou volume próximo a 3 cm<sup>3</sup>. Esses fragmentos foram pesados e colocados em dessecadores com as distintas umidades relativas (UR) dentro de uma estufa a 50°C. Realizou-se a pesagem dos fragmentos diariamente até a estabilização de sua massa. A Figura 67 apresenta esquematicamente o método experimental.

O ensaio teve duração mínima de 28 dias. Para determinação do conteúdo mássico de umidade em cada UR realizou-se a diferença entre a massa da amostra no tempo x e sua massa inicial.

O método matemático de GAB é usado para a predição das isotermas de adsorção.

A seguir são apresentadas as equações obtidas do desenvolvimento da teoria de GAB.

$$W = \frac{h}{A.h^2 + B.h + C} \quad \text{Equação 3.2.}$$

Sendo:

h é a umidade relativa (%);

W é o conteúdo mássico da fase adsorvida (%);

$$A = \frac{k' \cdot (1 - c')}{c' \cdot W_m} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$B = \frac{c' - 2}{c' - W_m}$$

$$C = \frac{1}{c' \cdot W_m \cdot k'}$$

Quanto aos parâmetros A, B e C, são determinados por regressão quadrática a partir dos pontos experimentais o que permite obter os valores de c', k' e W<sub>m</sub>, sendo que:

- W<sub>m</sub> é o conteúdo mássico correspondente à formação de uma camada de moléculas, recobrendo toda a superfície sólida;

- c' é a constante relacionada com a diferença entre energia molar de ligação das moléculas da primeira camada à parede sólida e a energia latente de vaporização;



-  $k'$  é a constante relacionada com a diferença entre a energia latente de vaporização e energia de adsorção para todas as moléculas que não as da primeira camada.

Determina-se as constantes  $c'$  e  $k'$  por:

$$c' = \exp \frac{E_1 - E_L}{R.T} \quad \text{Equação 3.4.}$$

$$k' = \exp \frac{E_L - E_m}{R.T} \quad \text{Equação 3.5.}$$

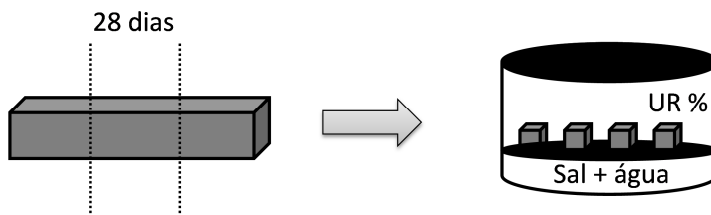
$E_1$  é a energia molar de ligação das moléculas da primeira camada à parede sólida;

$E_L$  é o calor latente de vaporização;

$E_m$  é o calor de adsorção para todas as camadas moleculares que não a primeira;

$R$  é a constante universal dos gases;

$T$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

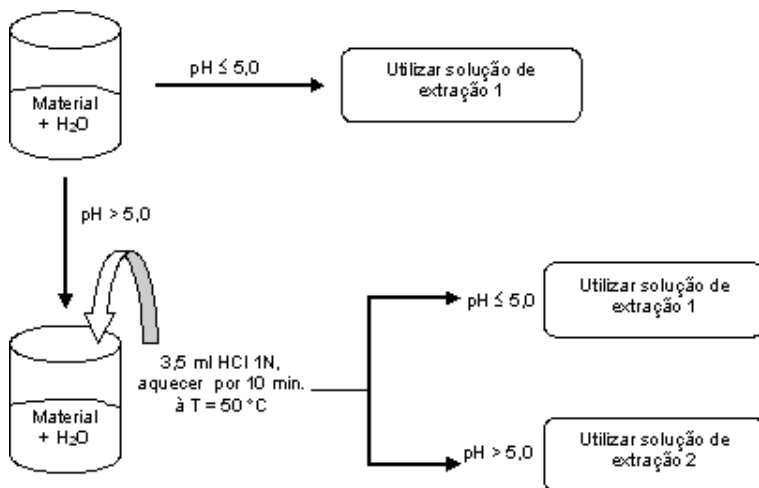


**Figura 67 – Método experimental para obtenção das isotermas de adsorção**

### 3.2.6 Estudo da compatibilidade ambiental

#### 3.2.6.1 Ensaio de lixiviação

Ensaio realizado conforme recomendações da NBR 10.005 (2004) – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. O procedimento para a determinação da solução de extração encontra-se esquematizado na Figura 68.



**Figura 68 – Procedimentos para a determinação da solução de extração (SCHAEFER, 2007)**

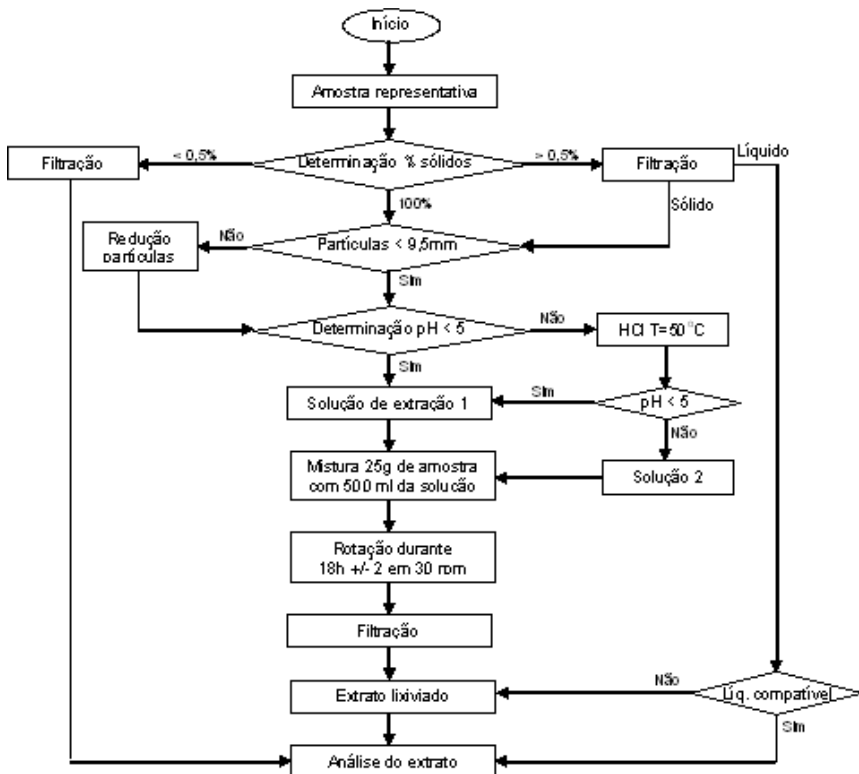
Para o processo de lixiviação pesou-se 25g da amostra a ser analisada, tendo estas partículas com tamanho inferior a 9,5mm, conforme estabelecido pela NBR 10.005 (2004). Colocou-se a amostra no frasco extrator e adicionou-se 500 ml da solução de extração definida previamente, mantendo-se a relação líquido/sólido **20:1**.

Depois de fechado o frasco extrator de lixiviação, realizou-se a agitação durante  $18 \pm 2$  h à temperatura de até  $25^{\circ}\text{C}$  com rotação de  $30 \pm 2$  rpm em agitador rotativo. O agitador rotativo utilizado no ensaio de lixiviação é da marca TECNAL modelo TE 744/2, dotado de extrator sem espaço livre, ZHE -Zero-head space extraction vessel- conforme Figura 69.



**Figura 69 – Equipamento utilizado no ensaio de lixiviação no laboratório ValoRes/UFSC (SCHAEFER, 2007)**

Encerrado o período de agitação, a amostra foi filtrada com o auxílio de uma bomba de vácuo. Para a filtração, utilizou-se papel filtro analítico Whatman 40 de 8  $\mu\text{m}$ , de abertura de poro, lavado com solução de  $\text{HNO}_3$  de concentração 1,0 N. Determinou-se o pH do extrato lixiviado obtido. O procedimento utilizado no ensaio de lixiviação é apresentado na Figura 70.



**Figura 70 – Procedimento geral do ensaio de lixiviação (adaptado da NBR 10.005:2004)**

### 3.2.6.2 Ensaio de tanque

O ensaio de lixiviação em monolíticos baseia-se na norma NEN 7375 (2004) – *Determination of Leaching of inorganic components with the diffusion test*. Essa norma é utilizada em amostras monolíticas com a finalidade de avaliar o potencial e velocidade de lixiviação de componentes ao longo do tempo.

Como solução lixiviante, utiliza-se água destilada. Os monolíticos são dispostos em recipiente de acrílico e cobertos pelo lixiviante mantendo-se a relação líquido/sólido igual a 5.

O período do ensaio é dividido em 8 etapas de renovação do lixiviante: 6 horas, 1 dia, 2 dias e 6 horas, 4, 9, 16, 36 e 64 dias. O

extrato lixiviado obtido em cada uma das oito etapas deve ser filtrado utilizando-se papel filtro de 28  $\mu\text{m}$ .

De cada um dos oito extratos coletados formam-se dois, um para a medida do pH e condutividade elétrica e o outro para a análise química.

### **3.2.7 Estabilidade dimensional**

#### **3.2.7.1 Retração por secagem e *Curling***

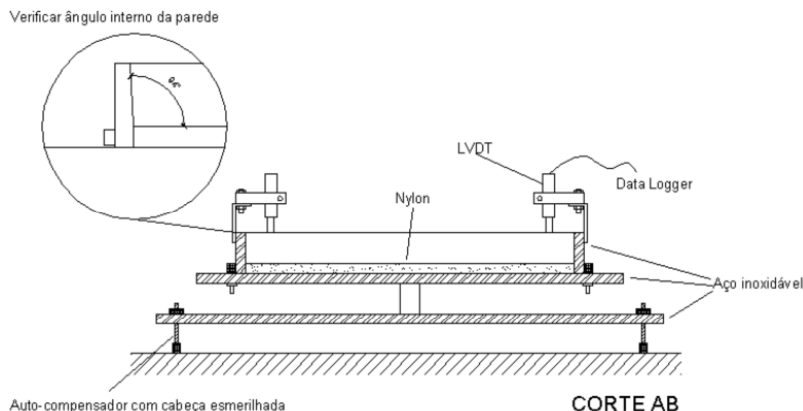
Para o ensaio foram moldadas placas de argamassa autonivelante na dimensão de 330 x 330 x 30 mm. Foram fixados a 2,5 e 4,5 cm das bordas da placa de argamassa dois parafusos para a medida do deslocamento vertical causado pela diferença de umidade na placa. Os dados foram coletados automaticamente por um equipamento digital de aquisição de dados (*Data Logger*) da marca Hewlett-Packard, modelo 34970A, o qual foi conectado a um computador para o armazenamento dos dados. As leituras, programadas a cada 4 minutos, foram realizadas pela variação da voltagem e transformadas em valor dimensional pelo *software* Agilent Benc-hLink Data Logger 1.5. Um corte esquemático do equipamento é apresentado na Figura 71.

No centro da placa estão localizados dois LVDTs, em sentidos ortogonais, utilizados para medir o deslocamento horizontal sendo este atribuído à retração por secagem.

O aparato experimental ainda comporta uma célula de carga utilizada para registrar a cinética de perda de massa de água para o ambiente.

As leituras foram conduzidas durante 6 dias ininterruptos. Buscou-se sempre realizar a moldagem no período da tarde e iniciar as leituras às 8 horas da manhã do dia seguinte. Isso resultou em leituras iniciadas em aproximadamente 18 horas após a moldagem. Le Bihan (2010) comenta que as primeiras 48 horas de ensaio são muito importantes tanto na perda de massa quanto para a medida do deslocamento vertical das bordas (empenamento).

O aparato experimental foi mantido em sala climatizada do laboratório ValoRes na temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Para cada mistura de argamassa estudada foi feita a moldagem de uma placa.



**Figura 71 – Aparato experimental para a medida do empenamento (Perius, 2009)**

### 3.2.7.2 Retração com relógio comparador - NBR 15261 (2005)

Realizou-se a avaliação da retração ou expansão do material, utilizando o método descrito na NBR 15261 (2005) - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear).

Para isso foram moldados 3 prismas de 25 x 25 x 285mm para cada tipo de argamassa autonivelante a ser estudada. Após a moldagem as formas foram envolvidas com plástico e vedadas com fita adesiva, sendo mantidas em sala climatizada durante 24h. Posteriormente a esse período, fez-se o desmolde dos prismas e estes foram imediatamente envolvidos com Parafilm®. O intuito dessa proteção foi evitar a evaporação excessiva da água para o ambiente. As leituras foram realizadas durante 28 dias e em todo esse período os prismas foram mantidos na sala climatizada com temperatura de  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

O ensaio consiste na medida do corpo de prova posicionado verticalmente, tendo um relógio medidor em contato com um dos pinos expostos. O relógio comparador usado é da Mitutoyo, modelo Absolute com precisão de 0,001mm. A orientação de cada prisma, ao ser posicionado no quadro de retração, foi mantida em todas as medições a fim de evitar variáveis que pudessem influenciar na leitura. Para isto foi marcada em cada amostra uma seta indicativa que sempre foi posicionada apontando para o relógio comparador.

Antes da leitura deve-se proceder a calibração do quadro com a barra metálica padrão, zerando então o relógio comparador (Figura 72). Em seguida posiciona-se a amostra e realiza-se a rotação em seu próprio eixo. Toma-se nota da menor leitura registrada pelo relógio comparador.

Para calcular a variação de comprimento dos corpos de prova foi utilizada a seguinte equação:

$$L = (L_{xi} - L_i)/G \quad \text{Equação 3.6.}$$

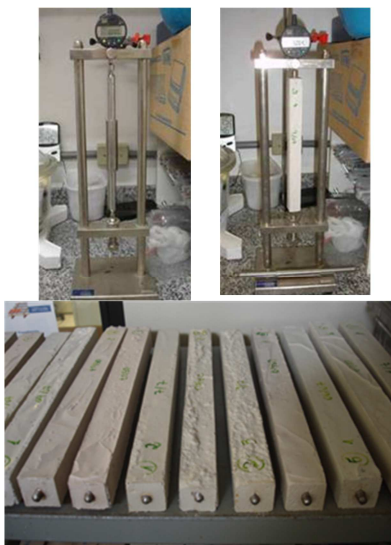
$L_i$  = comprimento inicial do corpo-de-prova [mm]

$L_{xi}$  = comprimento do corpo-de-prova medido em um dado tempo [mm]

$G$  = distância interna livre entre os pinos [m]

Conforme a NBR 15261 a distância livre entre pinos é 0,25 m. Os resultados são expresso em mm/m.

Para a verificação da variação de massa ao longo do período de ensaio é calculada a diferença entre a massa inicial do corpo de prova e a massa na data da leitura.



**Figura 72- Ensaio de variação dimensional segundo a NBR 15261 (2005)**

## **4 CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS**

Este Capítulo 4 trata da apresentação dos resultados obtidos a partir do programa experimental proposto.

### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ANIDRITA SINTÉTICA: FOSFOANIDRITA (FGA)**

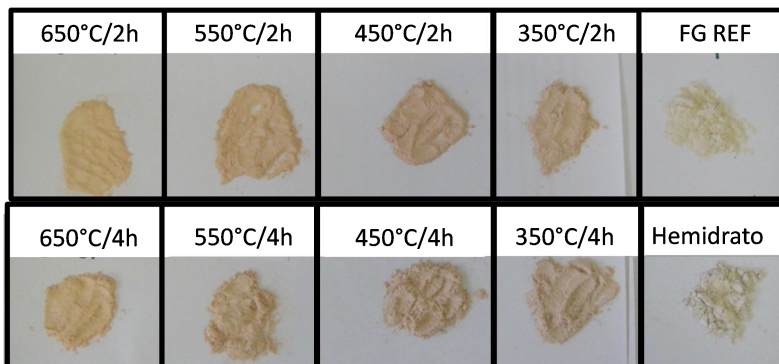
Este item apresenta a caracterização dos sulfatos de cálcio utilizados na presente pesquisa. Foram estudados seis tipos de sulfatos de cálcio. O primeiro trata-se do fosfogesso ou gesso químico, seco em temperatura próxima a 105°C. O segundo tipo refere-se ao Hemidrato Beta beneficiado por uma indústria catarinense a partir do fosfogesso. Os outros quatro tipos são resultado da calcinação em laboratório do fosfogesso seco tendo-se por intuito a produção de uma anidrita sintética, chamada de fosfoanidrita (FGA). Foram produzidas FGAs em temperatura de 350°C, 450°C, 550°C e 650°C com período de calcinação de 2 e 4 horas.

#### **4.1.1 Análise visual**

A Figura 73 apresenta o aspecto visual dos sulfatos de cálcio utilizados no estudo. Apresenta-se as FGAs calcinadas por período de 2 e 4 horas. Observa-se que as FGAs apresentam uma coloração rosa-alaranjada, sendo que quanto maior a temperatura e maior o período de calcinação mais forte é a tonalidade. O fosfogesso seco (FG REF) possui uma coloração mais amarela em comparação ao Hemidrato  $\beta$  que é mais branco.

Apesar da tonalidade não houve alteração significativa da coloração da argamassa autonivelante produzida com as FGAs, pois estas continuaram com o tom acinzentado típicos dos materiais produzidos com cimento Portland.





**Figura 73 – Análise visual dos sulfatos de cálcio**

#### **4.1.2 Características físicas e análise química**

As características físicas dos sulfatos de cálcio tais como massa específica, superfície específica e perda ao fogo foram determinadas e são apresentadas na Tabela 27. A massa específica foi determinada de acordo com a NM 23 (2001). Com o permeabilímetro de Blaine foram determinadas as superfícies específicas ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ), a partir da média de duas leituras.

Observa-se que a massa específica aparente e a superfície específica variam em função da temperatura de calcinação. Pode-se dizer que quanto maior a temperatura maior a superfície específica e maior o valor de massa específica aparente. O período de permanência na mufla para calcinação foi determinante na superfície específica, como exemplo, a FGA(650°C/4h) é cerca de 36% e 62% mais fina à FGA(650°C/2h) e ao FG REF, respectivamente. Quanto mais tempo é gasto na calcinação maior a finura da FGA.

A perda ao fogo foi determinada a partir da diferença entre a massa inicial e a massa final obtida após o período de calcinação na mufla, em percentual. Para definir-se a perda ao fogo uma porção de 10g (massa inicial) de cada sulfato de cálcio foi separada e colocada em um recipiente de porcelana. Na Tabela 27 evidencia-se uma perda ao fogo mais acentuada em maiores temperaturas e também em maior período de permanência na mufla. Este fato deve-se a uma perda acentuada de água e também a outros fatores que serão abordados nos resultados da ATD/TG.

A análise química dos materiais foi feita por Espectrômetro de raios-X por Energia Dispersiva (EDX). Na

Tabela 28 apresenta-se a análise química dos diferentes tipos de sulfato de cálcio estudados, calcinados por um período de 4 horas. Os principais constituintes são CaO e SO<sub>3</sub>, representando cerca de 70%.

A perda ao fogo foi realizada em mufla na temperatura de 1000°C durante 1 hora.

**Tabela 27 – Propriedades físicas do FG REF, Hemidrato  $\beta$  e Fosfoanidrita (FGA)**

Período calcinação	T calcinação (°C)	Massa específica aparente (Kg/m <sup>3</sup> )	Superfície específica (cm <sup>2</sup> /g)	Perda de massa na T de calcinação (%)	Perda ao fogo (%)
	FG REF	2570	1073	20	26
	Hemidrato	2640	1756	8	14
	$\beta$				
2 horas	350°C	2670	1259	3,3	5
	450°C	2720	1379	4,9	1
	550°C	2740	1458	5,3	3
	650°C	2830	1465	5,7	11
4 horas	350°C	2650	1623	16,8	3
	450°C	2770	1686	18,3	2
	550°C	2790	1741	18,8	2
	650°C	2840	1742	17	11

**Tabela 28 – Análise química semi-quantitativa do fosfogesso seco (FG REF), Hemidrato  $\beta$  e Fosfoanidrita (FGA) (%)**

	FG REF	Hemidrato $\beta$	350°/4h	450°/4h	550°/4h	650°/4h
CaO	38,560	45,763	52,058	53,53	54,385	47,772
SO <sub>3</sub>	24,593	30,493	33,236	34,101	33,932	31,114
Na <sub>2</sub> O	3,993	2,336	4,84	3,85	3,694	3,396
BaO	1,362	1,747	0,468	0,511	0,576	1,236
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,898	1,254	1,047	1,029	1,101	1,026
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,130	1,326	1,396	1,011	1,460	1,238
SrO	0,856	0,937	1,126	1,136	1,182	1,012
SiO <sub>2</sub>	0,820	1,028	1,151	0,920	1,026	0,986
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,411	0,234	0,226	0,101	0,126	0,160
Cl	0,289	0,226	0,358	0,297	0,293	0,176
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,948	0,535	0,915	1,300	ND	0,682
Mn	0,078	0,057	0,123	0,123	0,130	0,104
Nb	0,032	0,035	0,038	0,038	0,046	0,035
CO <sub>2</sub>	26	14	3	2	2	11
Outros	0,03	0,029	0,018	0,053	0,049	0,063

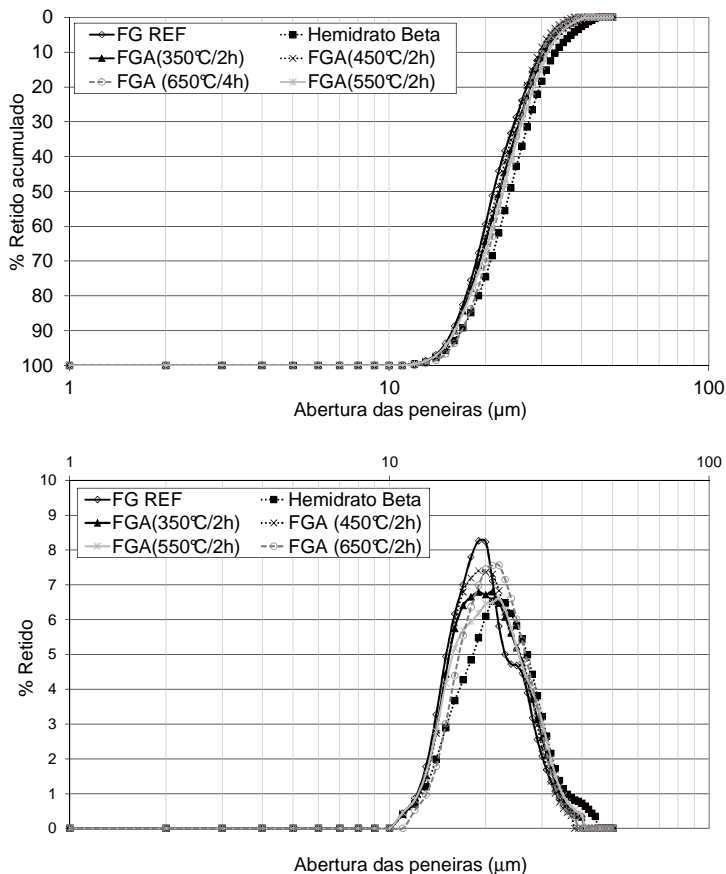
#### 4.1.3 Granulometria a laser

A granulometria a laser foi utilizada para mensurar a dimensão das partículas dos sulfatos de cálcio e também fornecer suas curvas granulométricas. A Tabela 29 mostra que o diâmetro médio (D50) das fosfoanidritas (FGAs) é aproximadamente 34  $\mu$ m. O diâmetro médio é inferior para maiores temperaturas.

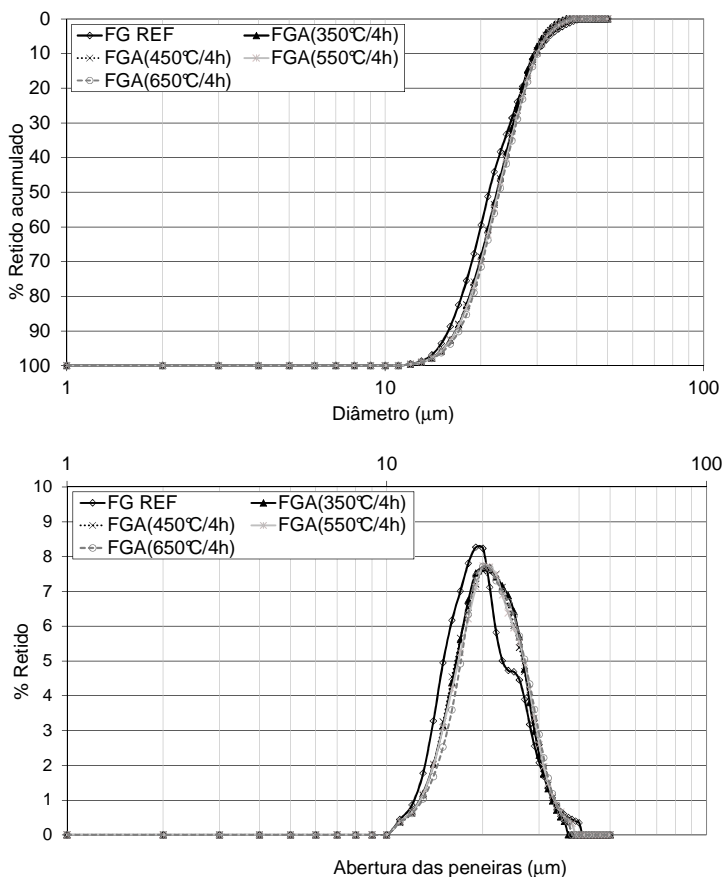
**Tabela 29 – Resultados da granulometria a laser: D10 e D50**

Período calcinação	Sulfato de cálcio	D10% ( $\mu$ m)	D50% ( $\mu$ m)
2 horas	FG REF	9,3	42,8
	Hemidrato $\beta$	5,3	20,3
	350°C	8,3	36,1
	450°C	10,1	38,5
	550°C	7,3	33,1
4 horas	650°C	9,1	32,7
	350°C	10,5	34,5
	450°C	9,7	34,0
	550°C	9,3	33,3
	650°C	9,1	32,0

Os resultados obtidos pela granulometria a laser mostram que as amostras estudadas são finas (<100  $\mu\text{m}$ ), segundo a Figura 74 e Figura 75. Como pode ser observado a partir das diferentes curvas, não há diferença significativa entre as amostras de sulfato de cálcio em relação ao perfil granulométrico geral.



**Figura 74 – Análise granulométrica dos sulfatos de cálcio: fosfogesso (FG REF), Hemidrato  $\beta$  e fosfoanidrita (FGA) obtidas a partir da calcinação em temperatura de 350°, 450°C, 550° e 650°C em período de calcinação de 2 horas.**



**Figura 75 – Análise granulométrica dos sulfatos de cálcio: fosfogesso (FG REF) e fosfoanidrita (FGA) obtidas a partir da calcinação em temperatura de 350°, 450°C, 550° e 650°C em período de calcinação de 4 horas.**

#### **4.1.4 Análise Térmica Diferencial acoplada de Termogravimetria (ATD/TG)**

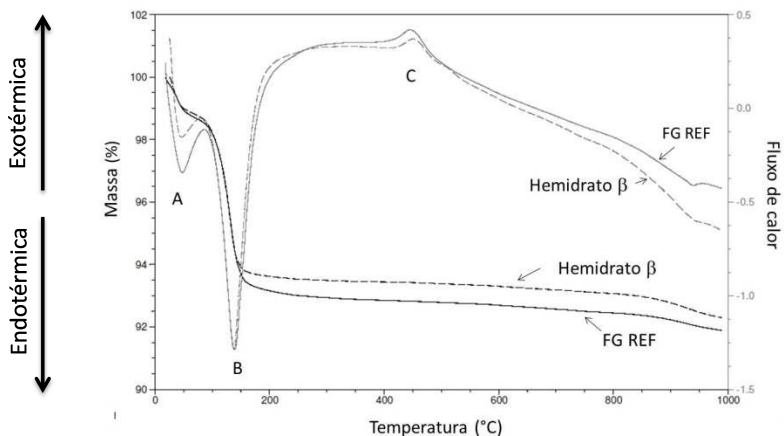
O ensaio termogravimétrico foi conduzido no fosfogesso seco (FG REF) e no Hemidrato Beta. Como a fosfoanidrita (FGA) é produzida a partir da calcinação do fosfogesso em temperaturas que

variam de 350°C a 650°C a condução da ATD/TG até 1000°C na matéria-prima rastreia todos os estágios de desidratação que ocorrem na FGA.

A curva termogravimétrica mostra uma maior perda de massa do fosfogesso (FG REF) em relação ao Hemidrato Beta, isto devido a um maior conteúdo de água. As perdas de massa ocorreram em duas faixas de temperaturas, sendo 1,5% e 1,4% entre 23°- 50°C e 5,2% e 4,8% entre 100°- 150°C, para o FG REF e Hemidrato Beta, respectivamente (Figura 76).

O estágio de desidratação endotérmico observado no ponto A (50°) corresponde à evaporação da água livre. Outro pico endotérmico destacado pelo ponto B (150°) indica a perda de água presente na estrutura cristalina do Fosfogesso e do Hemidrato  $\beta$ . O pico C (450°) indica a transição cristalina da anidrita III para anidrita II.

Os materiais apresentam características semelhantes e percebe-se que para a obtenção da fosfoanidrita (anidrita II) é necessária temperatura superior a 400°C, evidenciado pelo ponto C. O pico endotérmico às 900°C refere-se à formação da anidrita tipo I. Todor (1976) citado por Oliveira e Aranha (2002) comenta que a partir de 450°C os efeitos térmicos ocorridos são decorrentes da presença de impurezas tais como argilominerais e carbonatos.



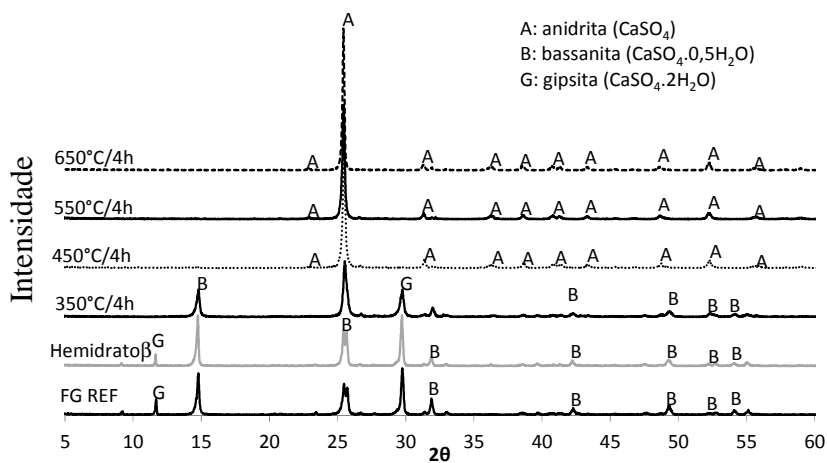
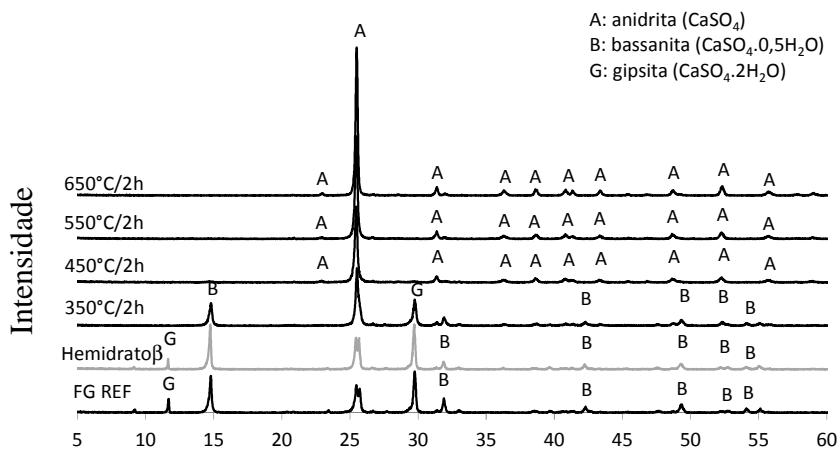
**Figura 76 – Resultados da análise termogravimétrica do fosfogesso (FG REF) e Hemidrato  $\beta$**

#### 4.1.5 Difractometria de raios-X

Os principais compostos cristalinos detectados pela difração de raios-X no fosfogesso (FG REF), Hemidrato  $\beta$  e fosfoanidrita (FGA) obtida a partir da calcinação do fosfogesso nas temperaturas de 350°, 450°, 550° e 650°C por períodos de 2 e 4 horas, estão apresentados na Figura 77. Realizou-se o ajuste das curvas para apresentação dos difratogramas.

Os principais compostos presentes nos sulfatos de cálcio estudados são: gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Como constatado através da ATD-TG e comprovado através da DRX, a anidrita sintética é verdadeiramente produzida a partir da temperatura de 450°C com picos bem evidentes de anidrita em  $2\theta$  25,43°, 40,23°, 43,03° e 51,87°. Quanto maior a temperatura de calcinação, mais evidentes os picos de anidrita, como pode ser visualizado na Tabela 30. Em temperatura inferior a 450°C existem picos típicos de gipsita e bassanita.

Quanto ao período de calcinação, percebe-se que principalmente nas FGAs obtidas em temperatura acima de 450°C, picos com maiores intensidades são observados quando calcinadas por maior período (4 horas). A influência do período de calcinação na formação da anidrita é apresentada na Figura 78, onde verifica-se que maior período na mufla resulta em maior formação de anidrita.

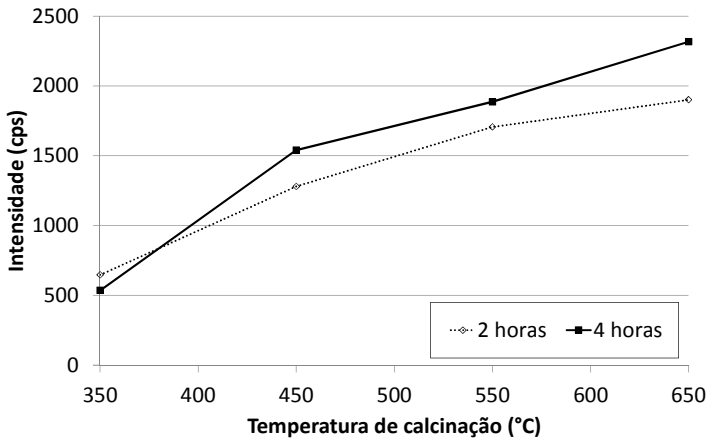


**Figura 77 – DRX do fosfogesso (FG REF), Hemidrato  $\beta$  e FGAs.**



**Tabela 30 – Intensidades do principais picos da formação da anidrita a partir da calcinação do fosfogesso**

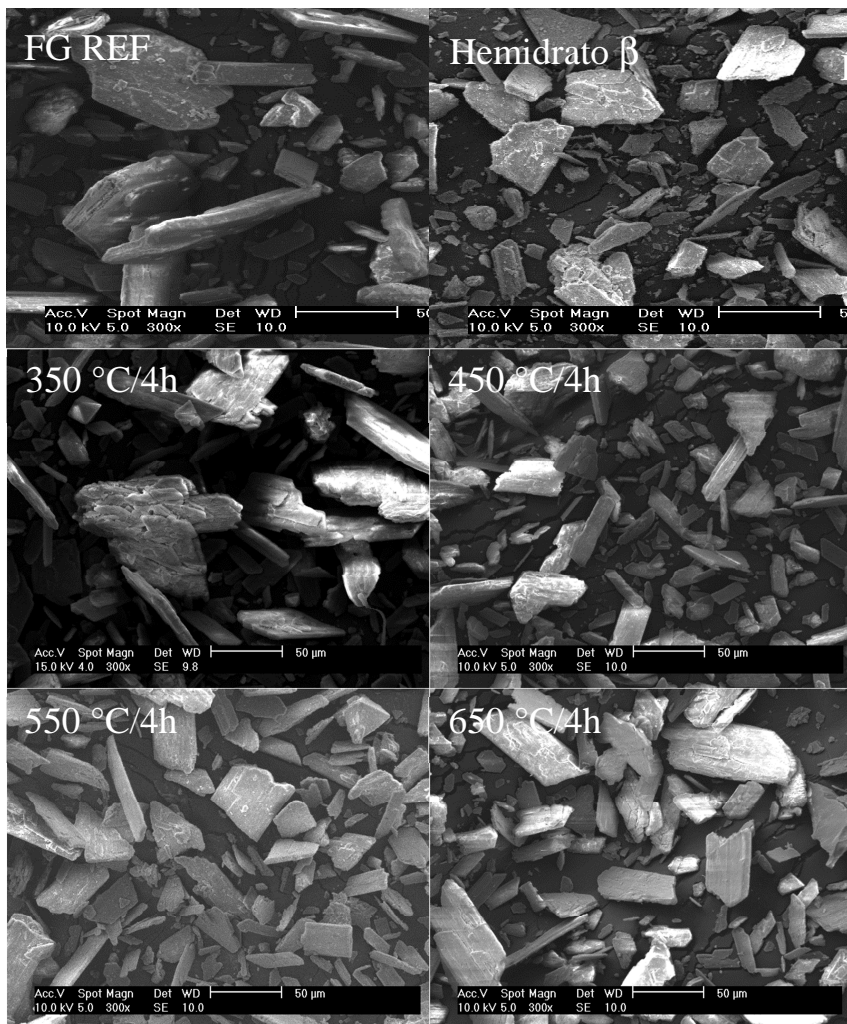
Período	T (°C)	25,43°	40,23°	43,03°	51,87°
4h	350°C	535	13	20	11
	450°C	1540	9	17	14
	550°C	1886	6	10	14
	650°C	2316	10	13	6
2h	350°C	647	7	11	6
	450°C	1280	7	15	8
	550°C	1706	10	17	7
	650°C	1900	4	12	11



**Figura 78 – Relação entre o período de calcinação e a formação da anidrita**

**4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Figura 79 apresenta os cristais formados nas FGAs obtidas em distintas temperaturas (350°C/4h; 450°C/4h, 550°C/4h, 650°C/4h) e ainda, o fosfogesso seco (FG REF) e Hemidrato  $\beta$ .



**Figura 79 – Morfologia dos sulfatos de cálcio: fosfogesso (FG REF), Hemidrato  $\beta$  e FGA obtida nas temperaturas de 350°/4h, 450°/4h, 550°/4h e 650°/4h.**

#### 4.1.7 Solubilização NBR 10.006 (2004)

Os elementos solubilizados a partir dos sulfatos de cálcio estão relacionados na Tabela 31. Na mesma tabela são apresentados os limites para extrato solubilizado contidos no anexo G da NBR 10.004 (2005) – Classificação de resíduos sólidos. O comparativo entre os resultados obtidos e os valores do Anexo G da referida norma fornecem a classificação do subproduto fosfogesso em inerte ou não inerte.

Segunda a norma e de acordo com os resultados obtidos, os sulfatos de cálcio não podem ser classificados como inertes já que alguns de seus constituintes solubilizados apresentam concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água conforme anexo G. Pode-se classificar como não inerte com propriedade de solubilidade em água, pois o ferro superou os limites normativos. Os outros elementos comparáveis ao Anexo G da norma também solubilizaram em níveis superiores aos estabelecidos.

Alguns elementos que não foram detectados na análise química do sulfato de cálcio foram detectados no extrato solubilizado podendo isto ser resultado do procedimento de ensaio que tem como intuito a liberação de elementos do sólido para a água.

O fosfogesso pode apresentar teores de contaminantes devido às impurezas presentes nas rochas que permanecem após separação do ácido. Impurezas, elementos traços, terras raras e ocorrência natural de radionuclídeos dependerão do tipo de rocha. Alguns elementos traços Cd, Sr podem ser substituídos pelo Ca devido a sua similaridade no raio iônico (SINGH *et al.*, 1996).

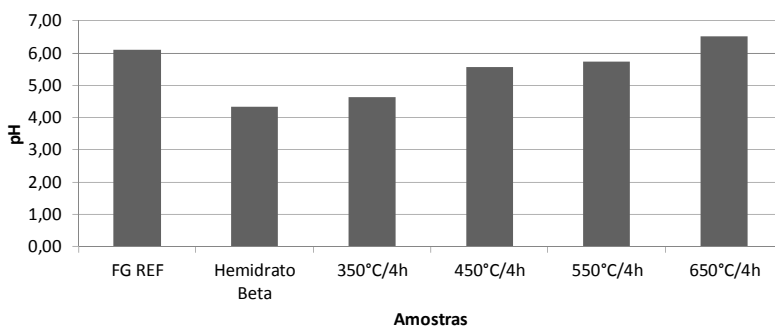
Ressalta-se ainda que na pesquisa as análises foram semi-quantitativas e não se procurou avaliar a ocorrência de heterogeneidades dentro das pilhas. Dos produtos que foram solubilizados foram encontrados: Ca, Ba, Sr e Mn que também são encontrados na composição química dos fosfogessos.

A Figura 80 relaciona o pH do extrato solubilizado de cada sulfato de cálcio. Os valores de pH obtidos mantiveram-se entre 4,00 e 6,00. Segundo a escala de pH de Sorensen esses valores são de uma solução classificada como ácida.

**Tabela 31 – Resultados da solubilização do sulfato de cálcio (mg/L)-  
Análise semi-quantitativa**

	FG REF	Hemidrato Beta	350 °C/4h	450 °C/4h	550 °C/4h	650 °C/4h	Anexo G NBR 10.004
Ca	1028,257	852,155	978,67	1000	1846,839	2254,174	-
Ba	191,186	ND	ND	120,897	113,656	119,714	-
Cu	31,842	27,355	ND	35,696	34,924	32,81	2
Fe	28,315	52,344	31,296	39,139	39,678	28,199	0,3
Pb	24,426	28,013	ND	ND	ND	ND	0,01
Zn	19,206	ND	ND	ND	ND	ND	5
Sr	17,628	24,519	29,546	26,251	23,828	17,755	-
Cd	12,102	10,225	ND	11,971	ND	ND	0,005
Mn	ND	ND	66,49	20,049	28,616	ND	0,1
Ni	ND	ND	ND	11,96	ND	10,351	-

ND significa Não detectado.



**Figura 80 – pH do extrato solubilizado após período de 7 dias de repouso**

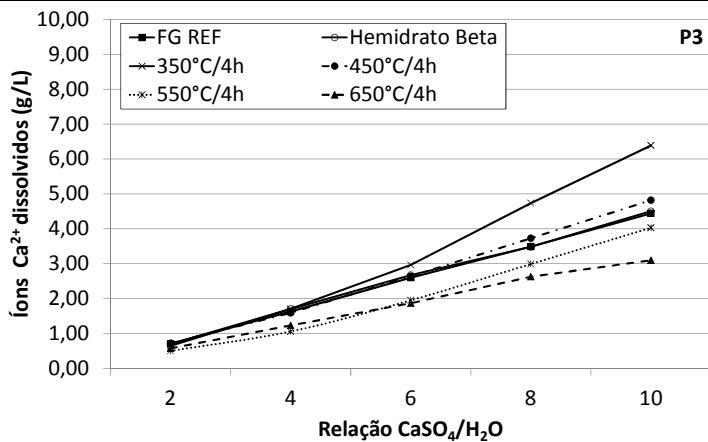
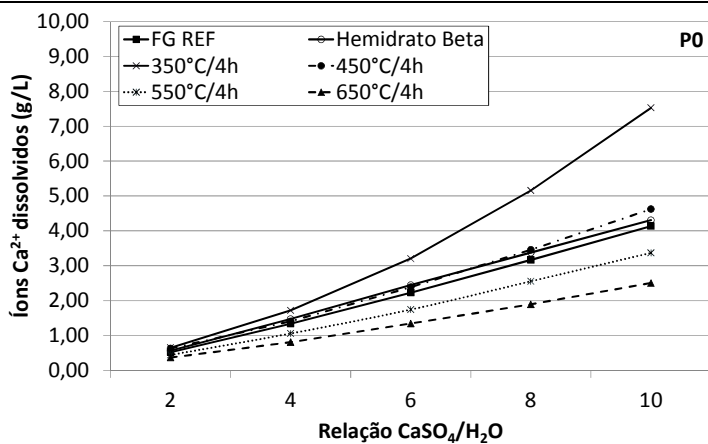
#### 4.1.8 Solubilidade do sulfato de cálcio

O ensaio de solubilidade em água foi executado a fim de confirmar se a anidrita produzida pela calcinação do fosfogesso é pouco solúvel em água, sendo esta característica da anidrita tipo II.

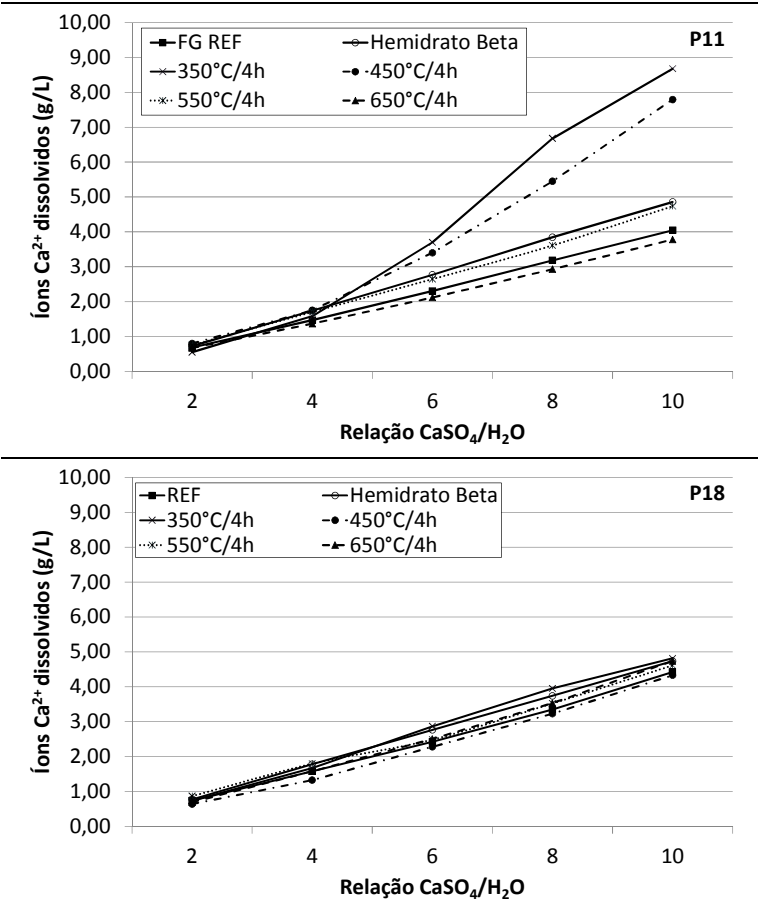
O ensaio foi conduzido em sala climatizada a fim de evitar que a variação de temperatura favorecesse a solubilidade. Utilizou-se parafilm para a proteção das provetas com água da evaporação

Na Figura 81, Figura 82 e Figura 83 são apresentados os resultados do ensaio de solubilidade em diferentes relações de sulfato de cálcio e água nos períodos de 0, 3, 11, 18, 26 e 62 dias. Verifica-se que quanto maior a relação  $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  mais cálcio foi dissolvido. Isso ocorre em razão da maior disponibilidade de sulfato de cálcio no meio aquoso já que as relações são crescentes.

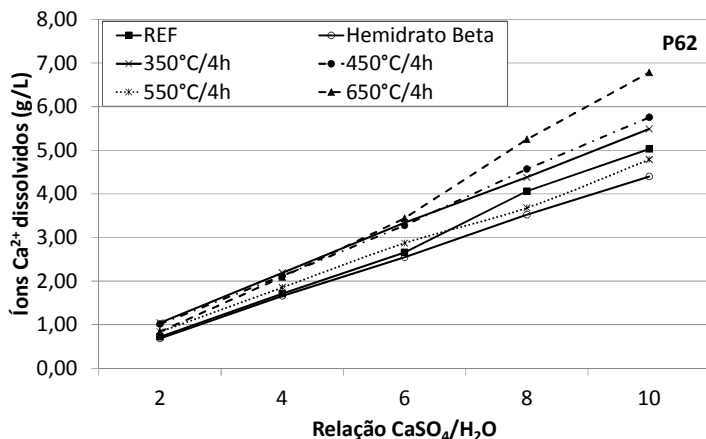
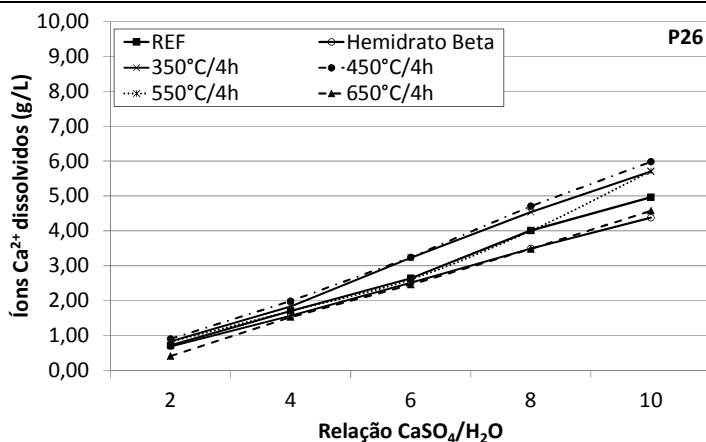
Quanto mais alta a temperatura de calcinação para a produção das FGAs mais lenta a dissolução em meio aquoso. A dissolução dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  das FGAs  $550^\circ\text{C}/4\text{h}$  e  $650^\circ\text{C}/4\text{h}$  ocorre de forma lenta e gradativa, pois sua concentração aumenta ao longo do tempo, igualando-se à dissolução dos demais sulfatos de cálcio estudados ao longo do período. Para as FGAs  $350^\circ\text{C}/4\text{h}$  e  $450^\circ\text{C}/4\text{h}$ , nota-se que a dissolução é alta já nos primeiros períodos, isso vem a complementar os resultados da DRX, pois apesar dos picos bem evidentes de anidrita (Figura 77) esta é bastante solúvel como verificado no ensaio de solubilidade.



**Figura 81 – Solubilidade (g/l) dos sulfatos de cálcio nos período 0 e 3 dias**



**Figura 82 – Solubilidade (g/l) dos sulfatos de cálcio nos período 11 e 18 dias**



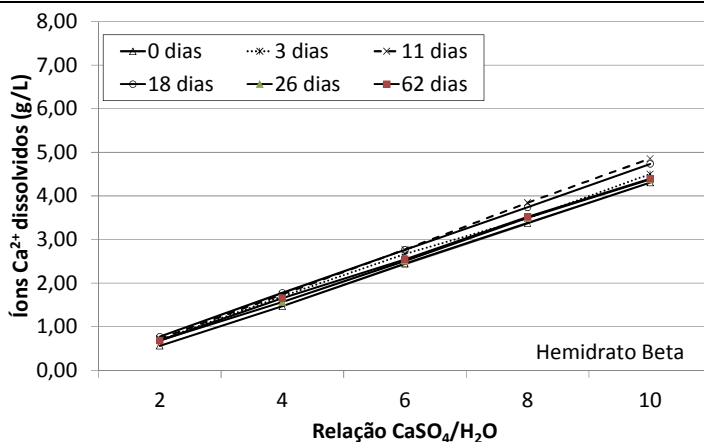
**Figura 83 – Solubilidade (g/l) dos sulfatos de cálcio nos períodos 26 e 62 dias**

Assim sendo, constata-se que essas FGAs obtidas em alta temperatura tem hidratação lenta e são efetivamente a anidrita II que é pouco solúvel quando da adição inicial com água. Pela importância desse ensaio na classificação da solubilidade dos sulfatos e também para facilitar a percepção dessas conclusões supracitadas faz-se um comparativo da liberação do  $\text{Ca}^{2+}$  ao longo do tempo para o Hemidrato Beta (Figura 84a) e para a FGA(650°C/4h) (Figura 84b). É visível que a FGA demora para solubilizar em água quando comparada ao Hemidrato Beta, entretanto a dissolução do cálcio ao término do período é maior.

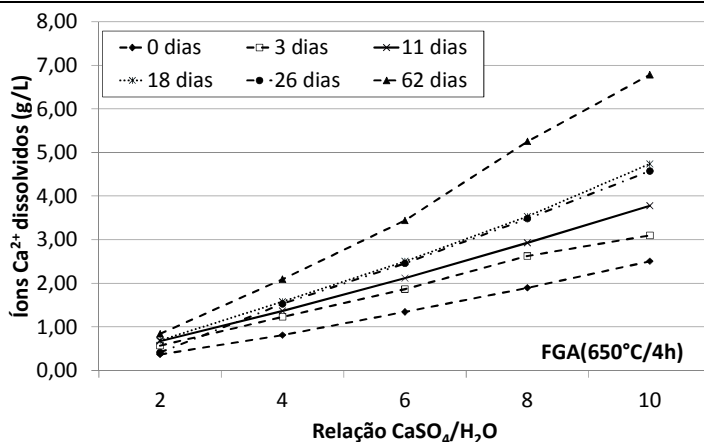


Pode-se concluir que uma maior solubilidade em água pela FGA ocorreu a partir do 18º dia, praticamente igualando-se ao Hemidrato Beta.

A influência da temperatura de calcinação na quantidade de cálcio dissolvido é apresentada na Figura 85. Em maior temperatura houve menor liberação do cálcio, com exceção somente para o período 0 dias (P0). Na temperatura de 350°C a curva apresenta um pico mostrando a máxima liberação observada.



(a)



(b)

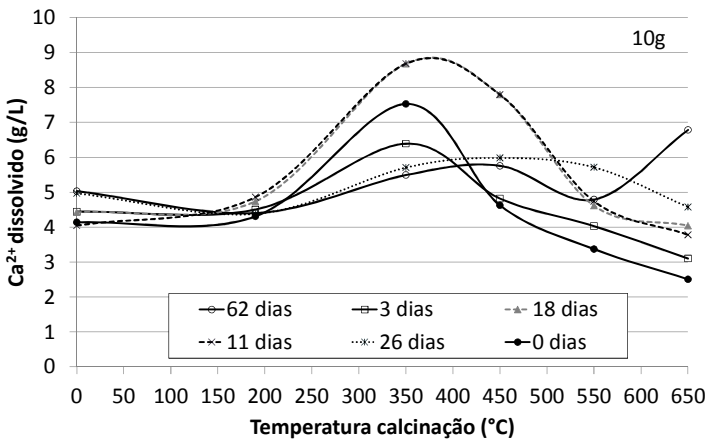
**Figura 84 – Cálcio dissolvido ao longo do tempo pelo a) Hemidrato Beta e b) FGA(650°C/4h)**

Considerando somente a dissolução do  $\text{Ca}^{2+}$  no P0 (Figura 81) e na mais alta relação  $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , igual a 10 g/L, a Tabela 32 apresenta a solubilidade dos sulfatos de cálcio estudados. Os valores de solubilidade obtidos para a FGA 650°C/4h, que é anidrita II, e FGA 350°C/4h (anidrita III) corroboram os resultados de Murat (1977). Alves (2006), sem diferenciar os diferentes tipos de anidrita comenta que a

solubilidade deste sulfato é em torno de 3 g/L na temperatura de 20°C, estando esses valores coerentes aos valores destacados na Tabela 32.

**Tabela 32 – Solubilidade do sulfato de cálcio**

T (°C)	g/l
FG REF	4,1
Hemidrato β	4,3
350°C/4h	7,5
450°C/4h	4,6
550°C/4h	3,3
650°C/4h	2,5

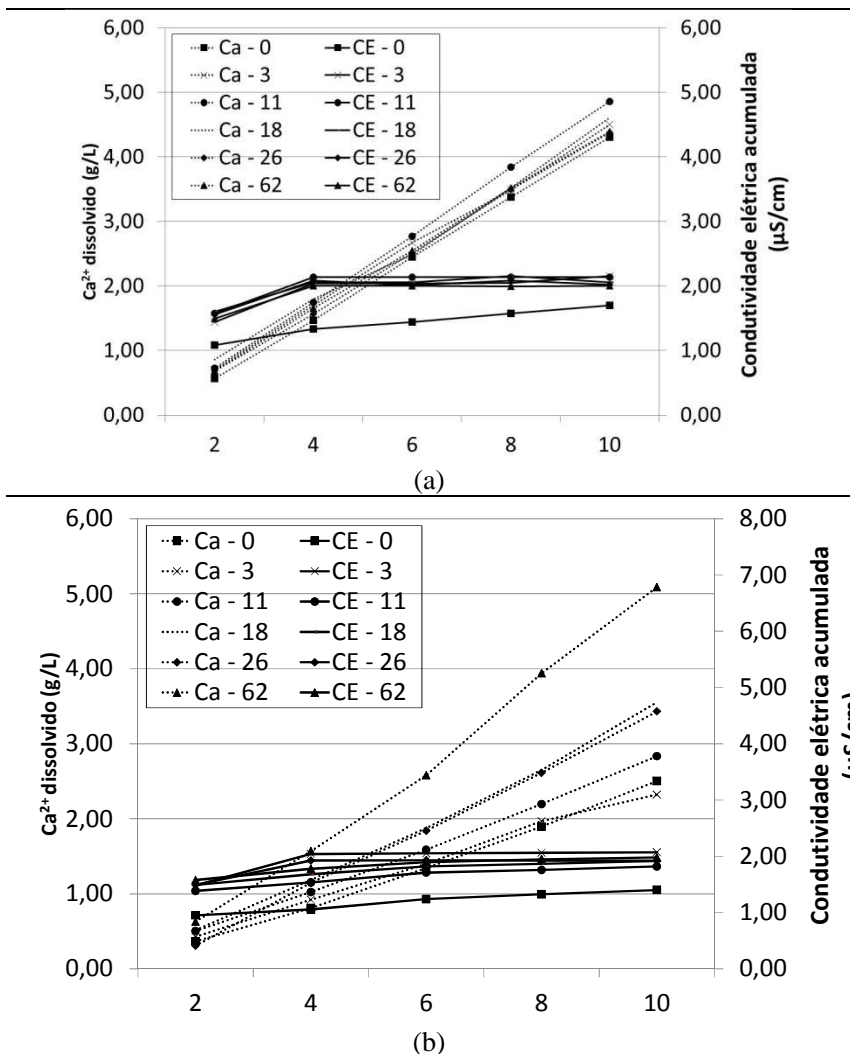


**Figura 85 – Influência da temperatura de calcinação na liberação de cálcio**

Os valores de condutividade elétrica medidos após a filtragem da solução de sulfato de cálcio e água destilada encontram-se no Apêndice 1. A condutividade elétrica (CE) variou de 1,00 a 3,00  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Quanto maior a movimentação de íons na solução maior é o valor da CE. Assim sendo, espera-se que maiores valores sejam obtidos quando ocorre a maior solubilidade dos cálcio. Entretanto, deve-se perceber que apesar do cálcio ser um indicador da solubilidade do sulfato de cálcio ele não é o único a ser solubilizado em meio aquoso quando da realização do ensaio. Em função disso, nem se a solução que mostrou maior

concentração de cálcio dissolvido foi a que apresentou maior valor de CE.

A Figura 86 apresenta os valores de CE acumulada e também a concentração de cálcio (Ca) dissolvido em cada período (0, 3, 11, 18, 26 e 62 dias) em função da relação  $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  para o Hemidrato Beta (Figura 86a) e FGA(650°C/4h) (Figura 86b). Percebe-se que enquanto a concentração de Ca dissolvido aumenta constantemente com a crescente relação  $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  a CE permanece praticamente constante. Não foi verificada grande alteração na CE em função do período do ensaio.



**Figura 86 – Condutividade elétrica acumulada (CE) em função da relação  $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$**

Os valores de pH obtidos ao longo do ensaio de solubilidade estão na Tabela 33 e Tabela 34. O pH da adição dos sulfatos de cálcio estudados em água resulta é próximo à 6, sendo esta faixa de pH neutro. O pH pode alterar a solubilidade dos sulfatos de cálcio, contudo como os valores medidos mantiveram-se praticamente constantes durante todo

o ensaio, considera-se que este fator não influenciou nos resultados obtidos.

Alves (2006) cita que a solubilidade do sulfato de cálcio não tem influência significativa em função da variação do pH. Desta forma, pode-se assumir que mesmo quando os sulfatos de cálcio estudados forem inseridos em um sistema de aglomerantes para a produção de argamassa autonivelante (com cimentos que acarretam em pH alcalino, por exemplo) assume-se que a sua solubilidade continuará a mesma do que àquela obtida nos resultados do ensaio de solubilidade.

**Tabela 33 – Valores de pH medidos ao longo do ensaio de solubilidade para FG REF, Hemidrato Beta e FGA(350°C/4h)**

<b>FG REF</b>						
Período (dias)	0	3	11	18	26	62
Massa						
2	6,49	6,23	6,24	6,33	6,16	6,24
4	6,51	6,19	6,18	6,16	6,13	6,13
6	6,50	6,20	6,19	6,17	6,19	6,20
8	6,43	6,16	6,19	6,16	6,18	6,18
10	6,31	6,10	6,14	6,17	6,17	6,17
<b>Hemidrato Beta</b>						
Período (dias)	0	3	11	18	26	62
Massa						
2	6,56	6,51	6,49	6,50	6,50	6,50
4	6,50	6,51	6,51	6,50	6,51	6,51
6	6,49	6,50	6,50	6,51	6,51	6,52
8	6,50	6,43	6,43	6,50	6,51	6,51
10	6,50	6,51	6,51	6,51	6,52	6,53
<b>FGA(350°C/4h)</b>						
Período (dias)	0	3	11	18	26	62
Massa						
2	6,126	6,339	6,462	6,43	6,597	6,500
4	5,93	5,83	5,88	5,87	5,85	5,89
6	5,87	5,62	5,63	5,58	5,63	5,66
8	5,74	5,51	5,42	5,44	5,50	5,51
10	5,66	5,39	5,27	5,32	5,39	5,40

**Tabela 34 - Valores de pH medidos ao longo do ensaio de solubilidade para FGA(450°C/4h), FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h)**

<b>FGA(450°C/4h)</b>						
Período (dias)	0	3	11	18	26	62
Massa						
2	6,28	6,16	6,06	6,21	6,28	6,30
4	6,16	6,14	6,10	6,19	6,34	6,34
6	6,11	6,13	6,16	6,19	6,34	6,35
8	6,07	6,12	6,20	6,17	6,33	6,32
10	6,01	6,10	6,21	6,18	6,37	6,37
<b>FGA(550°C/4h)</b>						
Período (dias)	0	3	11	18	26	62
Massa						
2	6,50	6,50	6,50	6,51	6,52	6,57
4	6,51	6,50	6,51	6,51	6,53	6,53
6	6,52	6,49	6,50	6,54	6,50	6,51
8	6,51	6,51	6,52	6,53	6,55	6,55
10	6,53	6,54	6,54	6,54	6,58	6,59
<b>FGA(650°C/4h)</b>						
Período (dias)	0	3	11	18	26	62
Massa						
2	6,80	6,78	6,71	6,78	6,77	6,78
4	7,08	6,88	6,85	6,89	6,88	6,89
6	7,07	6,93	6,87	6,94	6,93	6,93
8	7,06	6,84	6,79	6,87	6,87	6,89
10	7,06	6,89	6,92	6,96	6,96	6,96



## 4.2 APRESENTAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS AGLOMERANTES SELECIONADOS

Uma etapa de estudos preliminares (exploratórios) foi realizada para a investigação da influência dos seguintes materiais nas argamassas autonivelantes:

- Ativadores sulfato de potássio e cal hidratada (CH II);
- Tipo de cimento: comparativo com cimento Portland (CP II-F) e cimento Aluminoso;
- Quantidade de cimento aluminoso na mistura;
- Sulfato de cálcio e fosfoanidrita calcinados em distintas temperaturas e períodos de tempo (2 e 4 horas);
- Predomínio do cimento Portland (CP V- ARI) em sistemas ternário.

O intuito dos estudos preliminares foi verificar a interferência dos materiais supracitados no espalhamento e desempenho mecânico das argamassas autonivelantes produzidas. Ainda, analisou-se a possibilidade de segregação da mistura.

Constatou-se que para os sistemas binários de sulfato de cálcio e cimento aluminoso, o uso dos ativadores sulfato de potássio e cal hidratada, não acarreta em ganho de resistência das argamassas autonivelantes, sendo que a resistência à compressão não superou os 7 e 14 MPa em 1 dia e 28 dias, respectivamente.

Verificou-se que, quando nos sistemas binários foi utilizado o cimento Portland em lugar do Aluminoso, a resistência mecânica com um dia foi bastante prejudicada, sendo nula em alguns casos. Conclui-se, desta forma, que para os sistemas binários o uso de cimento Aluminoso favorece melhor desempenho mecânico. Este comportamento é beneficiado quando do acréscimo do teor de cimento Aluminoso na produção das argamassas autonivelantes.

A partir dos estudos exploratórios averigou-se também que a temperatura de calcinação tem forte ação quanto à resistência mecânica das argamassas. De forma geral, quanto maior a temperatura de obtenção da fosfoanidrita melhor a resistência. Essa proporcionalidade mantém também quanto ao período de calcinação, já que, melhores resistências foram constatadas quando a calcinação passou de 2 para 4 horas. Deve-se ressaltar que esta observação foi feita tanto para sistemas binários de sulfato de cálcio e cimento Aluminoso quanto para sistemas ternários de sulfato de cálcio, cimento Aluminoso e cimento Portland.

O predomínio do cimento Portland CPV ARI em argamassas produzidas com sistemas ternários de sulfato de cálcio, cimento Aluminoso e cimento Portland beneficia de forma sutil o desempenho quanto à resistência à compressão notando-se uma dispersão inferior. Não se pode afirmar que as misturas com predomínio de cimento Portland são mais resistentes daquelas com predomínio de sulfato de cálcio.

Quanto ao espalhamento medido, não foi verificada segregação acentuada na maior parte das misturas e o diâmetro médio mensurado foi normalmente superior a 240 mm, apresentando borda uniforme.

Todos os resultados dos estudos exploratórios de viabilidade encontram-se no Apêndice 2.

Posteriormente ao estudo de viabilidade realizado, foram selecionados alguns sistemas aglomerantes para a continuidade do programa experimental atendendo as seguintes características tecnológicas: resistência mecânica (Segundo Aviso técnico 12/05 – 1455: 1) à compressão igual ou superior a 10 MPa em 1 dia e 20 MPa aos 28 dias. Tração na flexão mínima de 4 MPa aos 28 dias. Espalhamento de 250-270 mm (GEORGIN *et al.*; 2008).

Dois sistemas aglomerantes ternários baseados em uma combinação de Sulfato de cálcio, cimento Portland e cimento Aluminoso foram selecionados com base na análise prévia:

- Predominantemente Sulfato de Cálcio e também com cimento Aluminoso, tendo um conteúdo mínimo de cimento Portland. Neste sistema o cimento Portland atua como ativador, acelerando o processo de hidratação da fosfoanidrita (FGA). O diagrama ternário da Figura 87 localiza esse sistema no ponto 1. Esse sistema é denominado sistema etringítico já que seu principal produto hidratado, responsável pela pega, é o hidrato etringita.

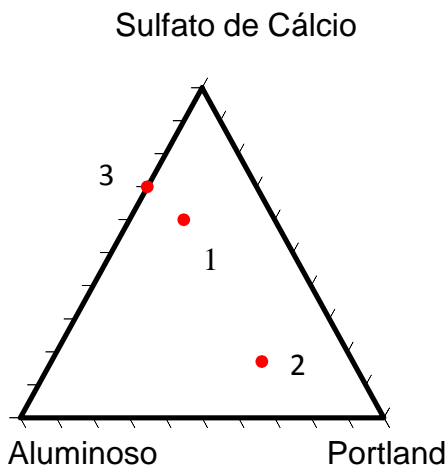
- Predominantemente de cimento Portland, com menor quantidade de sulfato de cálcio (Ponto 2), além de cimento aluminoso. Esse sistema é denominado por alguns autores de: sistema à base de cimento Portland ou sistema CAH-CSH. Ocorre também a formação de etringita logo após a adição de água entretanto, conforme a quantidade de cimento Portland adicionado, tem-se larga formação de C-S-H. Sabe-se que a adição de cimento aluminoso acelera o tempo de pega do cimento Portland (LAMBERET, 2005).

Estudou-se também um sistema etringítico binário com predomínio de sulfato de cálcio, utilizando o cimento aluminoso como aglomerante secundário. Neste sistema foram utilizados como ativadores

o sulfato de potássio e a cal hidratada. Este sistema está destacado pelo ponto 3 na Figura 87.

Em todas as misturas, o cimento aluminoso ficou limitado a no máximo trinta por cento da composição total de aglomerantes, tendo por objetivo não onerar a produção dessa mistura se por ventura fosse utilizado pelo mercado da construção.

O objetivo de estudar esses diferentes sistemas de aglomerantes foi verificar sua influência em evitar a degradação em água dos sistemas com predomínio de sulfato de cálcio e também incluir variáveis de parâmetros ao estudo tais como tipo de sulfato de cálcio, tipo de sistema (etringítico ou CAH-CSH) acarretando em diferentes microestruturas e distintos comportamentos quanto, por exemplo, à estabilidade dimensional e às propriedades de transporte.



**Figura 87 – Diagrama ternário dos sistemas estudados**

Na

Tabela 35

**Tabela 35** tem-se a relação dos materiais utilizados nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio. Nesse sistema utilizou-se: cimento Portland (CP II-F), cimento Aluminoso e um tipo de sulfato de cálcio dentre o FG REF, o Hemidrato Beta e as FGAs. Especificamente para esse sistema ternário foram utilizadas as FGAs calcinadas tanto pelo período de 2 horas quanto 4 horas. O total resultou em um número de 10 misturas. O teor de aditivo variou em função do

tipo de sulfato de cálcio utilizado, entretanto sua dosagem está relacionada a quantidade total de aglomerante usado na mistura (600 g). A relação água/aglomerante foi mantida em 0,6.

**Tabela 35 – Proporcionamento dos materiais utilizados na dosagem ternária com predomínio de sulfato de cálcio (g)**

<b>Sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio</b>				
<b>Proporção Sulfato de cálcio/Cimento aluminoso/Cimento Portland 60/25/15</b>				
<b>Nº</b>	<b>Material</b>	<b>Quantidade (g)</b>	<b>Policarboxilato (%)</b>	<b>Modificador viscosidade (g)</b>
	Areia	1200		
	Sulfato de cálcio:			
1	FG	360	1,15	0,22
2	Hemidrato $\beta$	360	1,15	0,22
3	FGA(350°C/2h)	360	1,15	0,22
4	FGA(450°C/2h)	360	1,15	0,22
5	FGA(550°C/2h)	360	1,15	0,22
6	FGA(650°C/2h)	360	1,15	0,22
	Cimento Aluminoso	150		
	CP II-F	90		
	a/a	0,6		
<b>Nº</b>	<b>Material</b>	<b>Quantidade (g)</b>	<b>Policarboxilato (%)</b>	<b>Modificador viscosidade (g)</b>
	Areia	1200		
	Sulfato de cálcio:			
7	FGA(350°C/4h)	360	1,3	0,22
8	FGA(450°C/4h)	360	1,3	0,22
9	FGA(550°C/4h)	360	1,3	0,22
10	FGA(650°C/4h)	360	1,3	0,22
	Cimento Aluminoso	150		
	CP II-F	90		
	a/a	0,6		

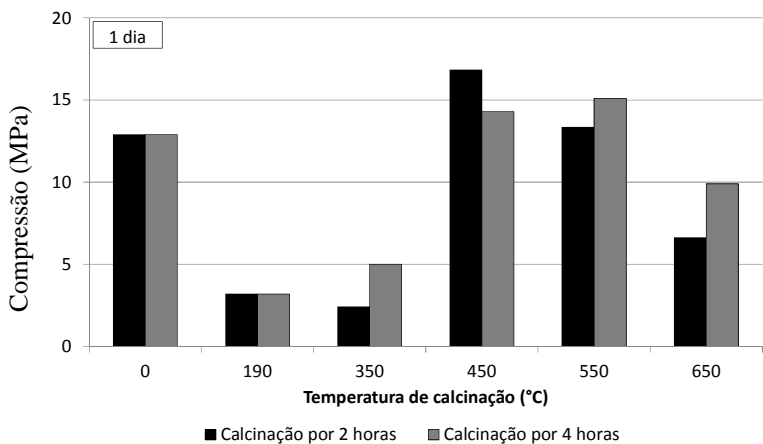
A Figura 88, Figura 89 e Figura 90 mostra o resultado de resistência à compressão das argamassas autonivelantes nas idades de 1 dia, 7 e 28 dias. Foram produzidos 3 corpos de prova prismáticos resultando em uma média de 3 valores para o desempenho da tração na flexão e 6 valores para a resistência à compressão.

Nota-se que a temperatura e o período de calcinação para obtenção da FGA são fatores fundamentais no desempenho mecânico das argamassas autonivelantes. Maiores resistências à compressão foram obtidas quando a calcinação das FGAs foi conduzida por maior período. De forma geral, na calcinação durante 4 horas, tendo como exceção a argamassa autonivelante Hemidrato  $\beta$  e a FGA(350°C/4h), todas mostraram resistência à compressão mínima de 10 MPa com 1 dia de cura. Aos 28 dias, maiores resistências foram obtidas nas 3 maiores temperaturas de calcinação por período de 4 horas, atingindo valores superiores à 20 MPa (Figura 90). Constatou-se também que o cimento Portland é eficaz na ativação do sistema, auxiliando no desempenho mecânico das argamassas autonivelantes ternárias.

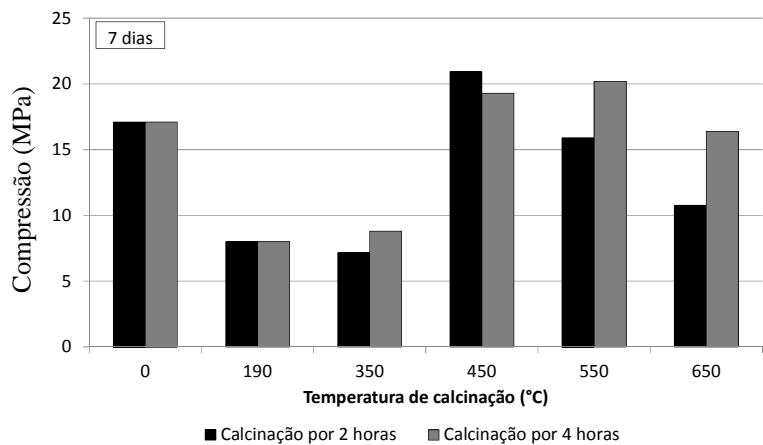
Somente a argamassa FGA(350°C/4h) não apresentou resistência à tração na flexão de 4 MPa aos 28 dias conforme requisito do Aviso técnico 12/05 – 1455 do CSTB. Todas as demais mostraram valores de resistência à tração na flexão superior a 4 MPa (Tabela 36).

**Tabela 36 – Resultados da tração na flexão (MPa) (n = 3)**

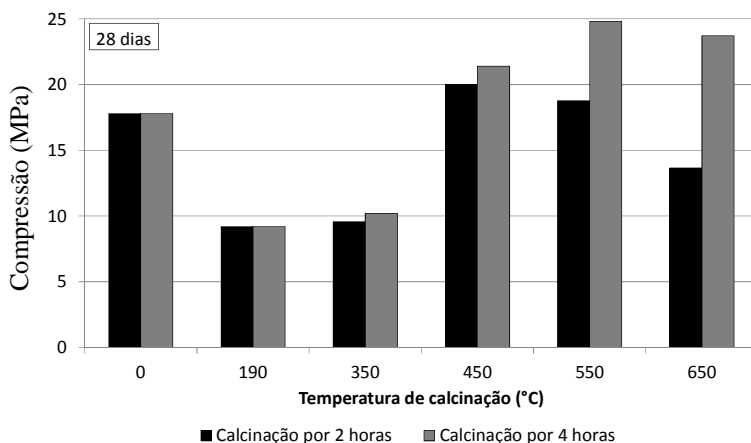
Idade	1 dia	7 dias	28 dias	1 dia	7 dias	28 dias
Amostra						
FG REF	3,74	4,00	4,30			
Hemidrato $\beta$	2,40	2,92	3,10			
	2 horas			4 horas		
FGA(350°C)	3,02	3,53	3,66	3,02	3,03	3,20
FGA(450°C)	4,08	4,14	4,16	4,13	4,15	4,20
FGA(550°C)	4,26	4,24	4,41	4,60	4,60	4,68
FGA(650°C)	4,26	4,33	4,63	4,30	4,43	4,59



**Figura 88 – Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 1 dia de cura**

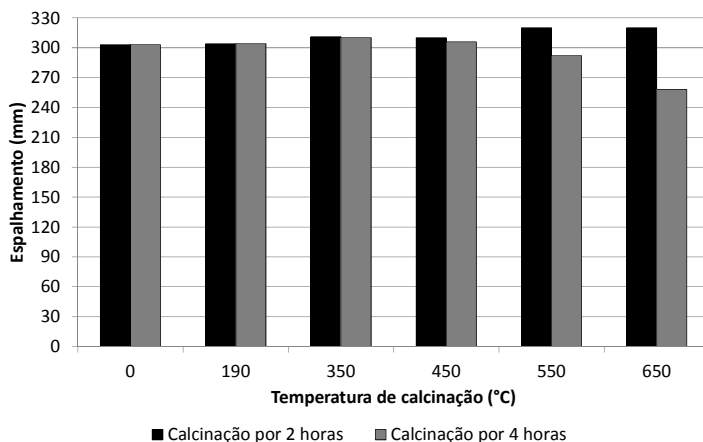


**Figura 89 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 7 dias de cura**



**Figura 90 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 28 dias de cura**

O espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de sulfato de cálcio estudadas manteve-se em próximo a 300 mm, sendo exceção a argamassa FGA(650°C/4h) (Figura 91). Esse espalhamento foi mantido devido ao uso de diferentes teores de superplastificante no proporcionamento da argamassa. Todas as argamassas apresentaram borda uniforme, coesa e sem segregação.



**Figura 91 - Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de sulfato de cálcio em função do período de calcinação por 2 horas e 4 horas. Dosagem 60/25/15**

Na Tabela 37 tem-se a relação dos materiais utilizados nos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland (CP V). Nesse sistema utilizou-se: cimento Portland (CP V-ARI), cimento Aluminoso e um tipo de sulfato de cálcio, sendo FG REF, Hemidrato Beta ou FGA. Para esse sistema ternário foram utilizadas as FGAs calcinadas pelo período de 4 horas. Foram produzidas 6 misturas com predomínio de CP V. Variou-se o teor de aditivo superplastificante de 1,15% a 1,3% em relação à quantidade total de aglomerante usado na mistura (600 g). A relação água/aglomerante foi mantida em 0,6.



**Tabela 37 – Proporcionamento dos materiais utilizados na dosagem ternária com predomínio de cimento Portland (g)**

<b>Sistema ternário com predomínio de cimento Portland</b>				
<b>Proporção Sulfato de cálcio/Cimento aluminoso/Cimento Portland</b>				
<b>17/25/58</b>				
<b>Nº</b>	<b>Material</b>	<b>Quantidade (g)</b>	<b>Policarboxilato (%)</b>	<b>Modificador viscosidade (g)</b>
	Areia	1200		
	Sulfato de cálcio:			
1	FG	100	1,15	0,22
2	Hemidrato $\beta$	100	1,15	0,22
3	FGA(350°C/4h)	100	1,15	0,22
4	FGA(450°C/4h)	100	1,3	0,22
5	FGA(550°C/4h)	100	1,3	0,22
6	FGA(650°C/4h)	100	1,3	0,22
	Cimento	150		
	Aluminoso			
	CP V	350		

Os resultados de desempenho mecânico estão apresentados na Figura 92 e na Figura 93. Foram produzidos dois corpos de prova prismáticos acarretando em uma média de dois valores para a resistência à tração na flexão e 4 valores para a resistência à compressão.

Os resultados da resistência à tração na flexão são apresentados na Figura 92. A resistência à compressão nas idades de 1 dia, 7 e 28 dias é mostrada na Figura 93. Nota-se que maiores resistências mecânicas são observadas em argamassa produzida com FGA obtida em alta temperatura. Não há grande evolução da resistência de tração na flexão ao longo do tempo.

A maior resistência à compressão em 1 dia foi de 10,67 MPa seguida de 10,13 MPa, respectivamente, para a FGA(650°C/4h) e FGA(550°C/4h).

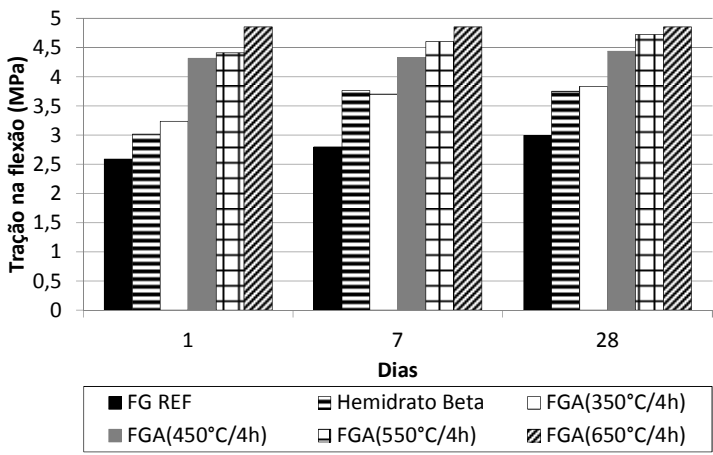


Figura 92 – Tração na flexão do sistema ternário com predomínio de cimento Portland. (n = 2)

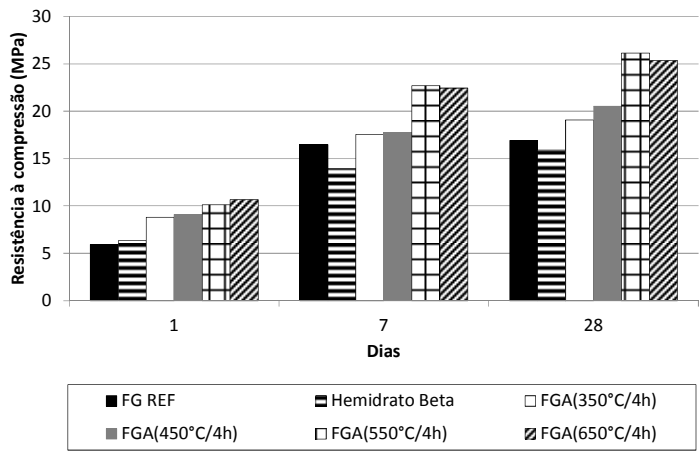
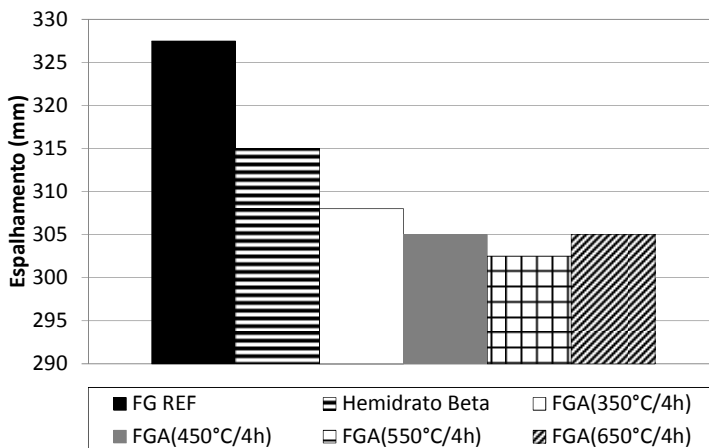


Figura 93 - Resistência à compressão do sistema ternário com predomínio de cimento Portland (n = 4)

O espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland encontra-se entre 327 e 305 mm, Figura 94. Quanto maior a temperatura da FGA menor o espalhamento medido, sendo resultado da maior superfície específica da FGA.



**Figura 94 - Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland. Dosagem 17/25/58.**

Na Tabela 38 tem-se a relação dos materiais utilizados nos sistemas binários com predomínio de sulfato de cálcio. Nesse sistema utilizou-se: cimento Aluminoso e um tipo de sulfato de cálcio, sendo FG REF, Hemidrato Beta ou FGA. Foram utilizadas as FGAs calcinadas pelo período de 4 horas. Variou-se o teor de aditivo superplastificante de 1,15% a 1,3% em relação à quantidade total de aglomerante usado na mistura (600 g). A relação água/aglomerante foi mantida em 0,6.

**Tabela 38 – Proporcionamento dos materiais utilizados no sistema binário com predomínio sulfato de cálcio (g)**

Sistema binário com predomínio de sulfato de cálcio				
Proporção Sulfato de cálcio/Cimento aluminoso				
70/30				
Nº	Material	Quantidade (g)	Policarboxilato (%)	Modificador viscosidade (g)
	Areia	1200		
	Sulfato de cálcio:			
1	FG	420	1,00	0,22
2	Hemidrato $\beta$	420	1,15	0,22
3	FGA(350°C/4h)	420	1,15	0,22
4	FGA(450°C/4h)	420	1,15	0,22
5	FGA(550°C/4h)	420	1,3	0,22
6	FGA(650°C/4h)	420	1,3	0,22
	Cimento aluminoso	180		
	Ativadores:			
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6		
	Cal	6		
	a/a	0,6		

Para o desempenho mecânico foram produzidos três corpos de prova prismáticos gerando uma média de três valores para a resistência à tração na flexão e seis valores para a resistência à compressão.

Os valores obtidos para resistência à tração na flexão estão na Tabela 39. Com exceção das argamassas FG REF e Hemidrato Beta todas as demais apresentaram resistência à tração na flexão de pelo menos 40 MPa aos 7 dias, sendo este valor requerido aos 28 dias somente (conforme aviso técnico CSTB).

Quanto à resistência à compressão, somente as argamassas autonivelantes produzidas com FGAs 550°C/4h e 650°C/4h atingiram valor de 10 MPa em 1 dia, as outras argamassas autonivelantes, com exceção da FG REF, chegaram a valores muito próximos do desejado, como mostrado na Figura 95.

Para todas as misturas o espalhamento manteve-se próximo a 300 mm (Figura 105).

Tabela 39 – Valores de tração na flexão (MPa) (n = 3)

Amostra	1 dia	7 dias	28 dias
FG REF	2,79	2,69	3,00
Hemidrato β	3,48	3,62	3,90
FGA(350°C/4h)	3,66	4,00	4,01
FGA(450°C/4h)	2,82	4,21	4,47
FGA(550°C/4h)	3,55	4,03	4,06
FGA(650°C/4h)	4,00	4,03	4,22

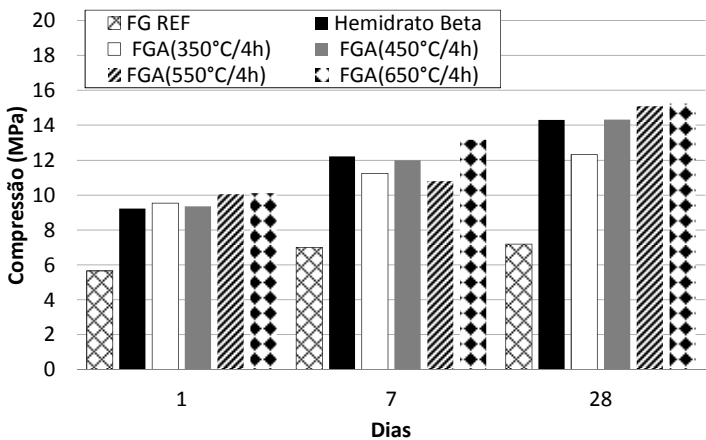
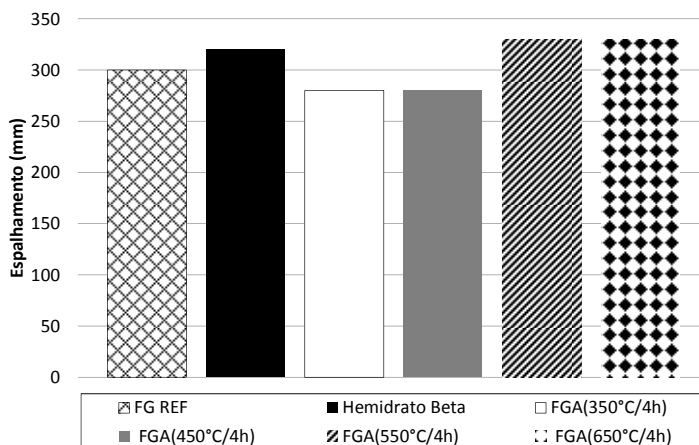


Figura 95 – Influência da temperatura de calcinação na resistência à compressão (n = 6) nos sistemas binários

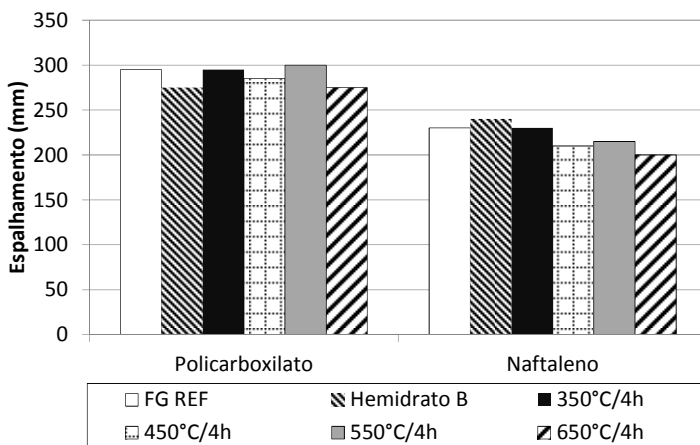


**Figura 96 – Influência da temperatura de calcinação no espalhamento**

#### 4.2.1 Influência do tipo de superplastificante

Nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio, FGAs calcinadas por 4 horas, executou-se estudo para verificar o espalhamento das argamassas autonivelantes comparando dois tipos de superplastificante, sendo um deles de base naftaleno e o outro policarboxílico. O intuito do estudo foi comprovar qual é o superplastificante mais adequado para manter o espalhamento entre 250-270 mm nas misturas. Para isso, fez-se a determinação do espalhamento das argamassas logo após sua produção.

Constatou-se que o naftaleno não foi adequado para fornecer a fluidez necessária nessas misturas. Nenhuma mistura com naftaleno resultou no valor mínimo de espalhamento requerido que é 250 mm. Em contrapartida, as misturas produzidas com policarboxilato apresentaram espalhamento na faixa de 275-300mm (Figura 97). Com base nesses resultados todas as argamassas autonivelantes produzidas para o programa experimental utiliza o superplastificante policarboxílico. O efeito dispersante do naftaleno ocorre por repulsão eletrostática resultando em menor fluidez quando comparada àquela fornecido pelo efeito estérico do superplastificante de base policarboxilato.



**Figura 97 – Influência do tipo de superplastificante no espalhamento das argamassas autonivelantes**

#### 4.2.2 Teor de saturação do aditivo – estudo em pastas

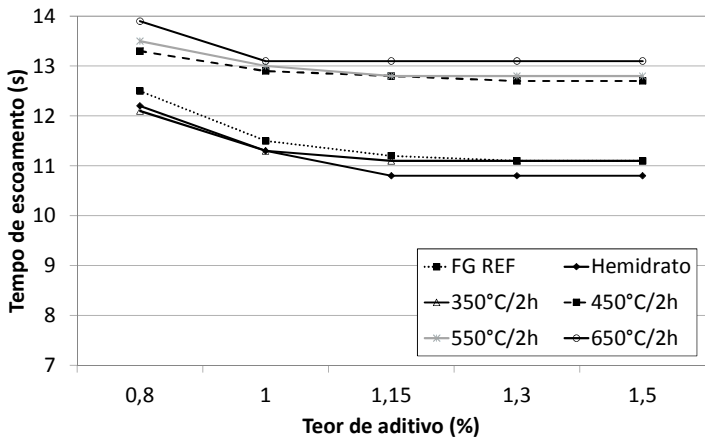
Com relação à dosagem de superplastificante, existem teores máximos para se obter uma mistura fluida, acima dos quais efeitos indesejáveis como exsudação e segregação excessivas passam a ocorrer. Esse teor máximo de aditivo é chamado de ponto de saturação e pode ser definido variando-se o teor de aditivo em pastas e medindo o tempo de escoamento no Funil de Marsh. O ponto de saturação é definido como o ponto a partir do qual qualquer aumento na dosagem do superplastificante não produz efeito na reologia da pasta, a partir do momento em que o aumento do teor de aditivo não altera os resultados obtidos ou então, quando se observa a segregação e exsudação na mistura.

Esse estudo inicial permitiu definir os teores do aditivo superplastificante tanto nos sistemas ternários quanto no sistema binário.

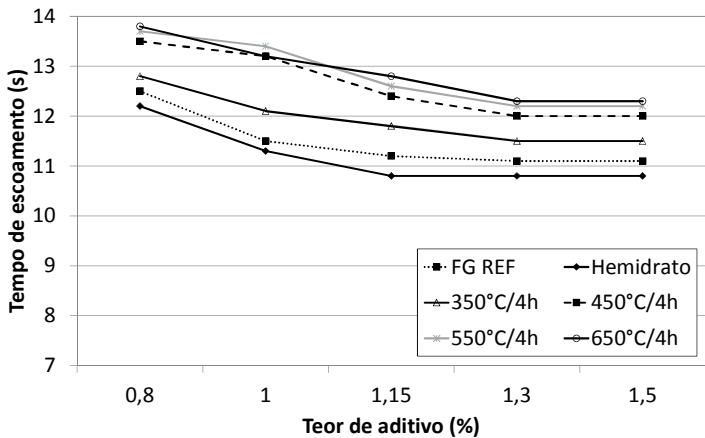
Nos sistemas ternários a base de sulfato de cálcio os resultados variaram segundo o período de calcinação da FGA, pois maiores temperaturas necessitam de maior teor de aditivo superplastificante quando ocorre a calcinação por 4 horas, como pode ser visualizado na Figura 99. Quando da utilização das FGAs calcinadas em período mais longo necessita-se maior teor de aditivo superplastificante, sendo o teor limite igual a 1,3% em relação à massa total de aglomerante. Essas

pastas apresentaram exsudação acentuada quando da adição de 1,5% de superplastificante.

Para àquelas calcinadas durante 2 horas o teor máximo limitou-se a 1,15% (Figura 98).



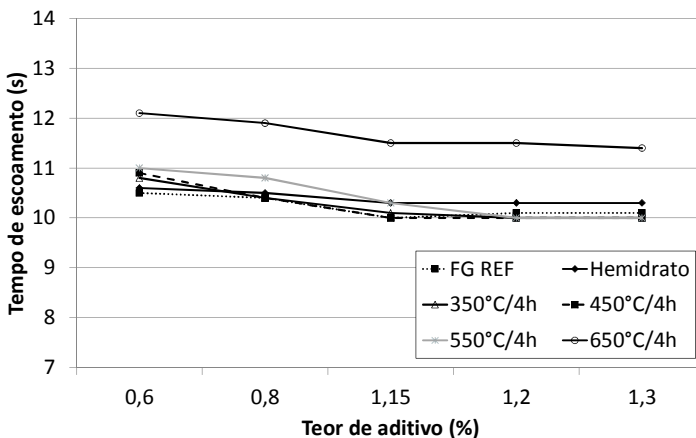
**Figura 98 – Ponto de saturação do aditivo superplastificante nas argamassas autonivelantes produzidas com FGAs calcinadas por 2 horas**



**Figura 99– Ponto de saturação do aditivo superplastificante nas argamassas autonivelantes produzidas com FGAs calcinadas por 4 horas**

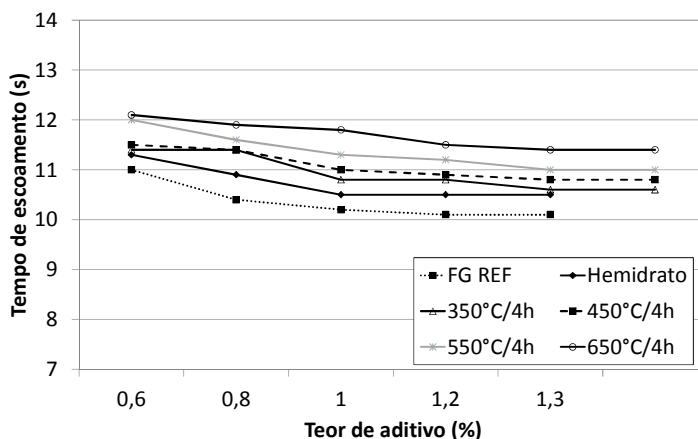


Para o sistema ternário com predomínio de cimento Portland o teor de saturação do aditivo é de 1,15%, independente do sulfato de cálcio utilizado (Figura 100). Essas pastas escoaram em menor tempo pelo funil e a aparência física mostrou-se menos viscosas que às aquelas produzidas com predomínio de sulfato de cálcio.



**Figura 100 – Teor de saturação do aditivo na dosagem ternária com predomínio de cimento Portland**

No sistema binário enquanto para a FG REF e Hemidrato  $\beta$  o ponto de saturação do aditivo superplastificante é de 1% em relação à massa total de aglomerantes, passou para 1,3% para as demais misturas (Figura 101). Observa-se também que quanto maior a temperatura de calcinação para obtenção das FGAs maior o tempo necessário para o escoamento no Funil de Marsh. A tendência por necessitar de maior quantidade de superplastificante, bem como, maior tempo para o escoamento pode estar relacionada à superfície específica da FGA, pois como visto anteriormente na caracterização, quanto maior a temperatura de calcinação maior a superfície específica, resultando em mais aditivo superplastificante para que se consiga manter a quantidade de água na mistura.



**Figura 101 – Teor de saturação do aditivo na dosagem binária com predomínio de sulfato de cálcio**

#### 4.2.3 Escoamento pelo funil-V

A NBR 15823-1 (2010) recomenda que para aplicações correntes o tempo de escoamento no funil V deve estar dentro do intervalo de 9 a 25 segundos. Dentro desse tempo a viscosidade plástica para tais aplicações é adequada.

Para a execução do ensaio, o orifício foi fechado para o preenchimento completo do funil com argamassa autonivelante, aguardou-se 1 minuto e fez-se então a abertura do orifício para permitir seu escoamento.

O tempo de escoamento variou de 9 a 12 segundos, conforme Tabela 40. Há um incremento no tempo de escoamento conforme o aumento da temperatura de calcinação da FGA utilizada para a produção da argamassa autonivelante.

As argamassas autonivelantes não apresentaram segregação e mantiveram a consistência fluida.

De forma geral, as argamassas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland apresentaram tempo de escoamento mais curto.

**Tabela 40 – Tempo de escoamento das argamassas autonivelantes no Funil V**

<b>Sistema binário binária</b>		<b>Sistema ternário predomínio Sulfato</b>		<b>Sistema ternário predomínio cimento Portland</b>	
Argamassa autonivelante	(s)	Argamassa autonivelante	(s)	Argamassa autonivelante	(s)
FG REF	10	FG REF	10	FG REF	9,8
Hemidrato $\beta$	10	Hemidrato $\beta$	10	Hemidrato $\beta$	9,8
FGA(350°/4h)	10	FGA(350°/4h)	11	FGA(350°/4h)	9
FGA(450°/4h)	11	FGA(450°/4h)	12	FGA(450°/4h)	10
FGA(550°/4h)	11,2	FGA(550°/4h)	12	FGA(550°/4h)	10,5
FGA(650°/4h)	11,5	FGA(650°/4h)	12	FGA(650°/4h)	11
		FGA(350°/2h)	10,5		
		FGA(450°/2h)	11		
		FGA(550°/2h)	11,8		
		FGA(650°/2h)	12		

#### 4.2.4 Manutenção do espalhamento

A fim de manter o período máximo de 3 horas (180 minutos) para a utilização da argamassa autonivelante recomendado pelo CSTB no Aviso técnico 12/05 – 1455 realizou-se ensaio de manutenção do espalhamento neste espaço de tempo.

A manutenção do espalhamento durante 180 minutos foi uma dificuldade encontrada nos sistemas ternários à base de sulfato de cálcio, já que, como será discutido posteriormente, o tempo de início de pega nesses sistemas é curto, resultando em um rápido endurecimento da massa. O endurecimento pode ser resultado da rápida formação da etringita e segundo Hincapié (1997) da formação da estrutura cristalina da gipsita.

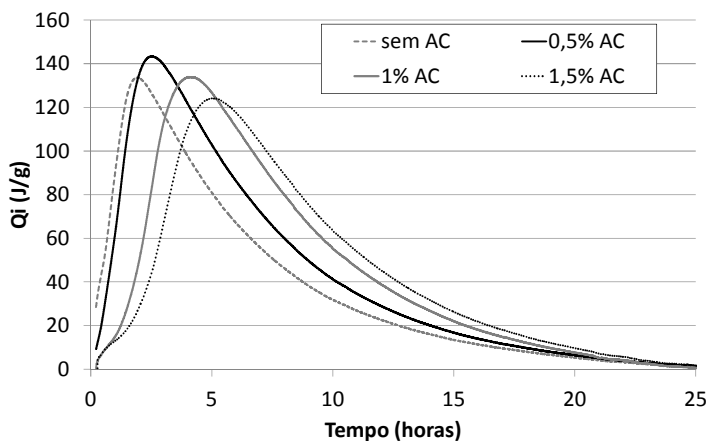
Para viabilizar o período de manutenção do espalhamento, fez-se um estudo com os retardadores líquidos ácido cítrico e gluconato de potássio. Cabe ressaltar aqui, que o uso desses retardadores limitou-se ao estudo de manutenção do espalhamento já que para todos os outros ensaios o período necessário para o manuseio da argamassa autonivelante no estado fresco era rápido, não necessitando de um determinado espalhamento ao longo de tempo. Destaca-se que esse é um parâmetro importante quando se considera a possível execução de uma argamassa autonivelante em um canteiro de obras, por exemplo.

O estudo da manutenção do espalhamento para os sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio foi executado nas argamassas autonivelantes elaboradas com FG REF, Hemidrato Beta e FGAs calcinadas por período de 4h.

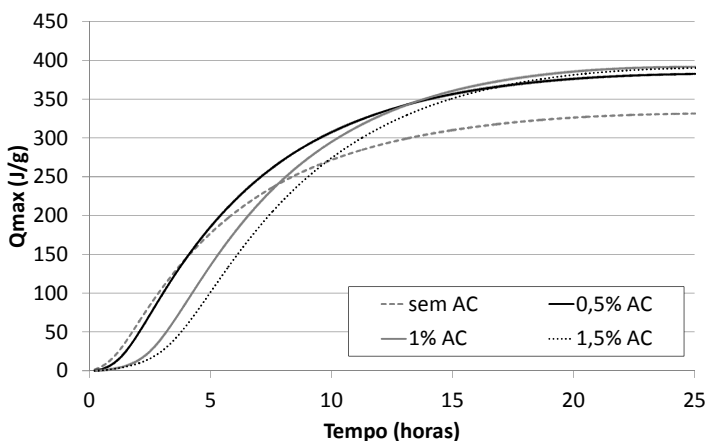
Uma forma de prever o tempo estimado de manuseio de uma argamassa autonivelante antes de sua pega é por meio do ensaio de calor. Esse ensaio permite visualizar nas curvas de calor gerado ( $Q_i$ ) uma aplicação do período de indução deslocando a curva de calor no tempo, contudo, sem alteração da inclinação do ramo ascendente da curva.

Mediante o estudo de desenvolvimento do calor realizado em pastas do sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio produzidas com Hemidrato Beta, pode-se verificar que com o acréscimo do teor de ácido cítrico ocorre um deslocamento das curvas para a direita, indicando alteração no período de indução conforme o teor de ácido cítrico (Figura 102). Pode-se estimar que um teor de 1,0% em ácido cítrico seria suficiente para manter o espalhamento da argamassa autonivelante durante 3 horas. Entretanto, esse comportamento não foi verificado quando da produção da argamassa autonivelante no misturador e, assim sendo, foi necessário o uso de 1,5% do retardador, como poderá ser observado nos próximos parágrafos.

A quantidade total de calor gerado foi de 400 J/g para as pastas com ácido cítrico e 320 J/g quando sem retardador (Figura 103).

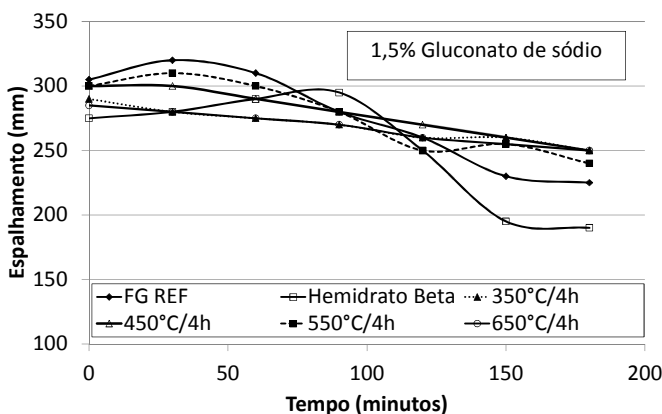
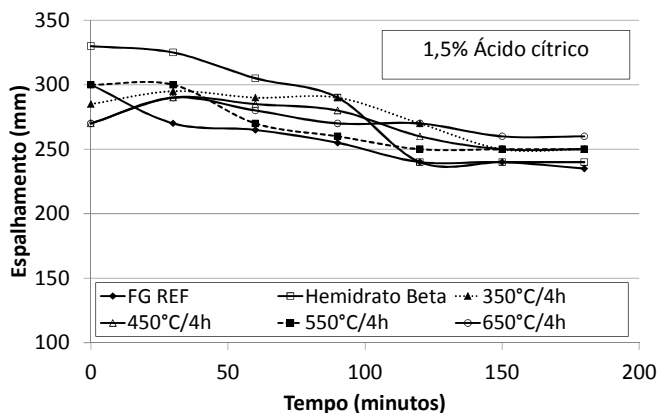


**Figura 102 – Quantidade de calor gerado ( $Q_i$ ) ao longo tempo em pastas ternárias com Hemidrato Beta**



**Figura 103 – Quantidade do calor total gerado em pastas ternárias com Hemidrato Beta**

Os retardadores foram dosados em 1,5% em relação à massa total de aglomerantes. A Figura 104 abaixo mostra a eficiência dos dois retardares quanto ao espalhamento. Visualiza-se que para todas as misturas o ácido cítrico é mais eficiente, mantendo o espalhamento das argamassas muito próximas a 250 mm ao final dos 180 minutos. O ácido cítrico é mais eficiente em misturas à base de sulfato de cálcio (LANZÓN e GARCÍA-RUIZ; 2011).



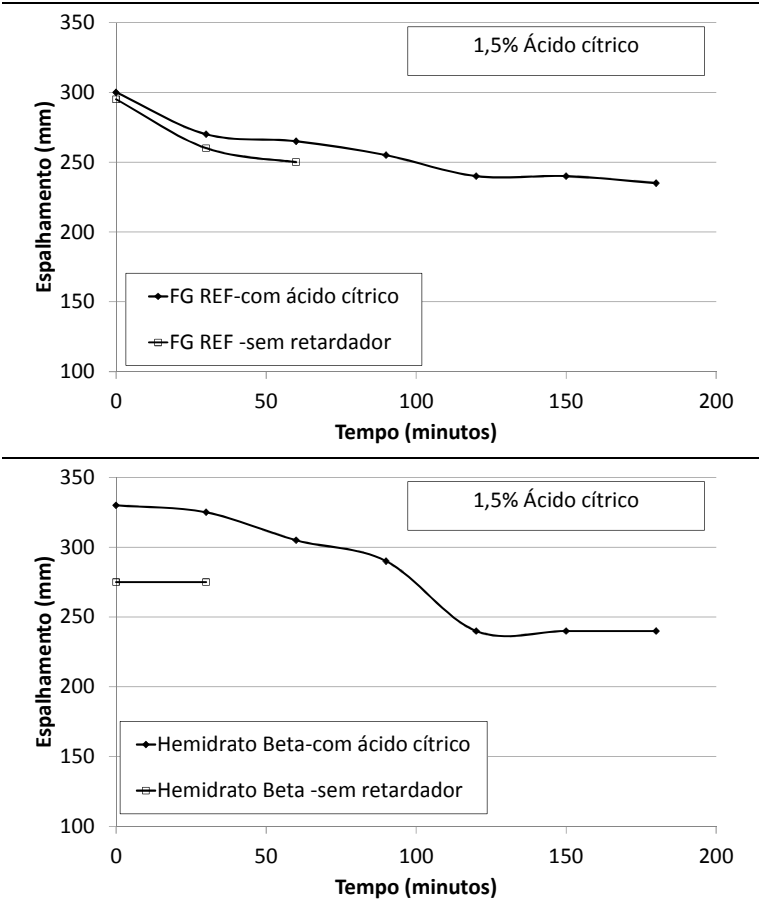
**Figura 104 – Manutenção do espalhamento ao longo de 180 minutos com os retardadores ácido cítrico e gluconato de sódio**

O espalhamento ao longo do período de 180 minutos com e sem a utilização de retardador ácido cítrico e sua influência para cada argamassa autonivelante estão apresentados a partir da Figura 105 até a Figura 107. Ressalta-se que todas as argamassas autonivelantes destacadas nesta etapa de manutenção do espalhamento foram produzidas com superplastificante a base de policarboxilato, já que àquele a base de naftaleno não mostrou-se eficiente nos sistemas ricos em sulfato de cálcio.

Conclui-se que é muito importante para a manutenção do espalhamento o uso do ácido cítrico. Não ocorreu decréscimo de resistência em função de sua utilização. A Tabela 41 apresenta o desempenho da resistência à compressão utilizando ou não ácido cítrico.

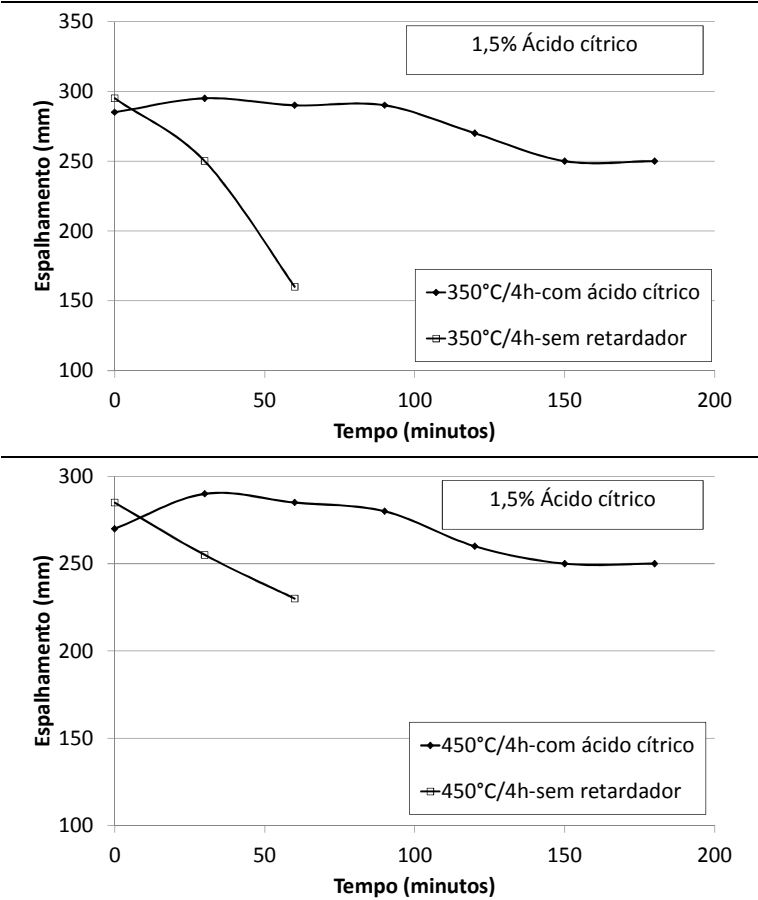
A partir da reação entre retardadores como o ácido cítrico e os íons  $\text{Ca}^{2+}$  dissolvidos a partir da hidratação dos compostos aglomerantes da mistura, geram-se sais insolúveis em pH alcalino, acarretando em lenta nucleação e crescimento de hidratos. Esses sais insolúveis foram uma camada que dificulta a reação dos compostos anidros com a água. O mecanismo de atuação do ácido cítrico é atribuído também a um aumento no tempo requerido para que o processo de dissolução das fases anidras do cimento proporcionem os valores de concentrações de íons necessários à saturação da solução (GARCIA *et al.*; 2007).

Observa-se também que o ácido cítrico tem efeito defloculante pois esse retardador produz uma barreira eletroestérica em torno do cimento não permitindo sua aproximação.

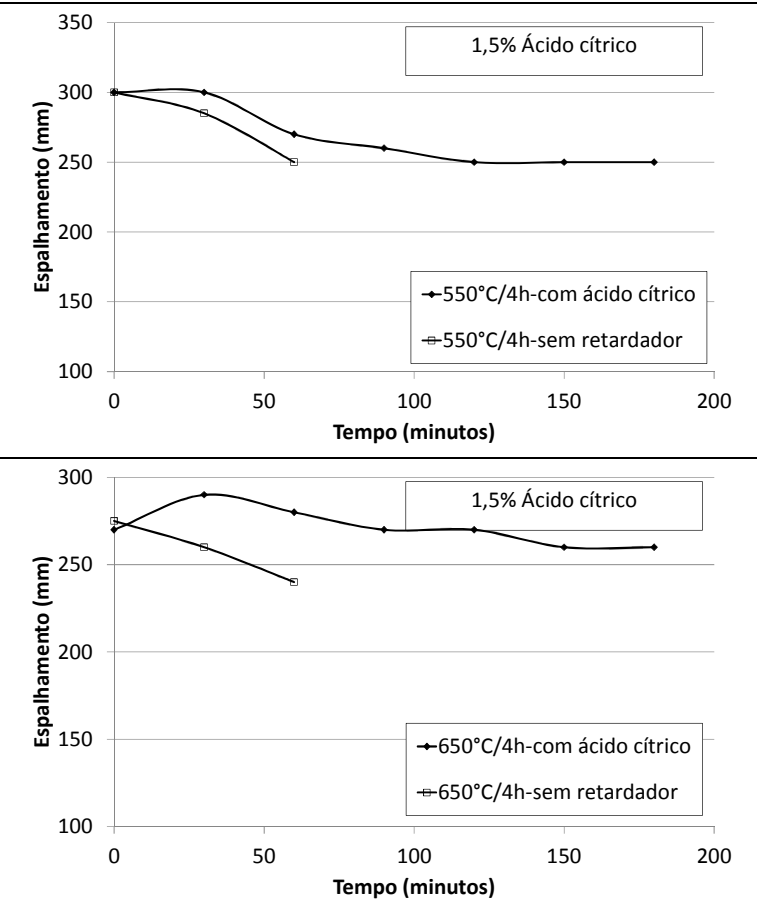


**Figura 105 – Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias: FG REF, Hemidrato Beta ao longo do tempo**





**Figura 106 – Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias: FGA(350°C/4h, FGA (450°C/4h) ao longo do tempo**



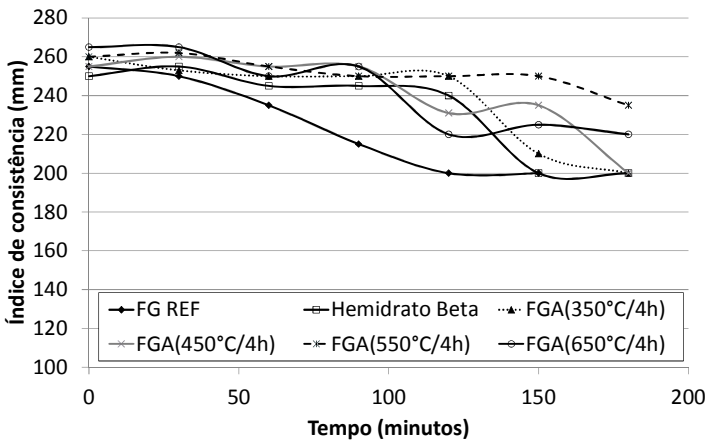
**Figura 107 – Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias: FGA(550°C/4h, FGA (650°C/4h) ao longo do tempo**

**Tabela 41 – Influência do retardador ácido cítrico na resistência à compressão (MPa)**

Idade (dias)	Sem retardador			Com ácido cítrico		
	1	7	28	1	7	28
REF	12,90	17,10	17,80	11,9	17,20	17,50
Hemidrato Beta	3,20	8,00	9,20	3,46	8,75	9,32
350°C/4h	5,00	8,80	10,20	5,20	9,20	10,62
450°C/4h	14,30	19,30	21,40	14,35	19,80	21,70
550°C/4h	15,10	20,20	24,80	15,70	20,85	24,95
650°C/4h	9,90	16,40	23,70	10,30	14,70	19,65

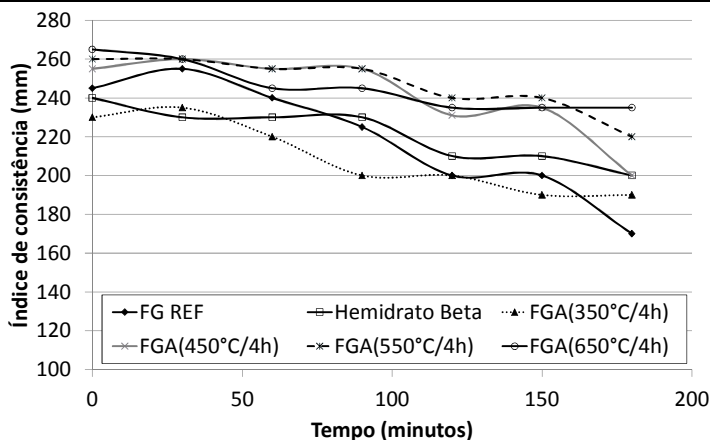
Os sistemas ternários com predomínio de cimento Portland e os sistemas binários com predomínio de sulfato mantiveram espalhamento entre 265 e 170 mm ao longo dos 180 minutos do ensaio sem necessidade de retardadores.

Na Figura 108 pode-se verificar que somente a FG REF não apresentou o espalhamento desejado até o final do ensaio. Pode-se considerar satisfatório o resultado; entretanto, não foi possível obter espalhamento próximo a 250 mm durante todo o período.



**Figura 108 – Manutenção do espalhamento ao longo de 180 minutos pelas argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland**

O espalhamento dos sistemas binários manteve-se entre 265 a 170 mm (Figura 109). As argamassas autonivelantes desses sistemas, especificamente a FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h), apresentaram exsudação a partir dos 90 minutos. Contudo, ao ser remisturada na argamassadeira e realizado novamente a determinação do espalhamento, essas argamassas não apresentaram características de segregação. Dos sistemas binários, as argamassas FGA(350°C/4h), Hemidrato Beta e FG mostraram consistência pouco fluida a partir dos 150 minutos.



**Figura 109 - Manutenção do espalhamento ao longo de 180 minutos pelas argamassas autonivelantes binárias com predomínio de sulfato de cálcio**

#### 4.3 INFLUÊNCIA DOS SISTEMAS DE AGLOMERANTES E DO TIPO DE SULFATO DE CÁLCIO NA DEGRADAÇÃO EM ÁGUA

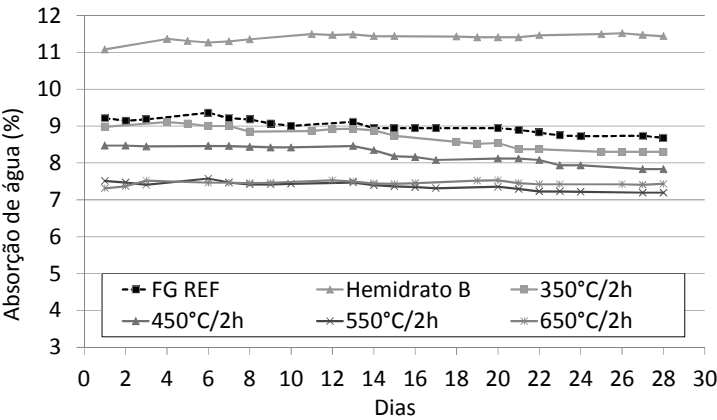
Durante o ensaio de degradação foi estimada a absorção de água pelas argamassas autonivelantes após 28 dias de cura e estendendo essa determinação ao longo do tempo de ensaio, sendo também 28 dias. A absorção é obtida a partir da relação, em percentual, entre a massa em determinado dia de ensaio ( $M_x$ ) subtraída da massa no primeiro dia de ensaio ( $M_i$ ) dividindo-se este valor pela massa no primeiro dia do ensaio ( $M_i$ ). Todos os resultados referem-se a média de dois corpos de prova prismáticos por tipo de argamassa autonivelante. As variações na massa,

que foram aferidas diariamente no ensaio de imersão, podem ser apontadas por meio dos gráficos de absorção de água já que:

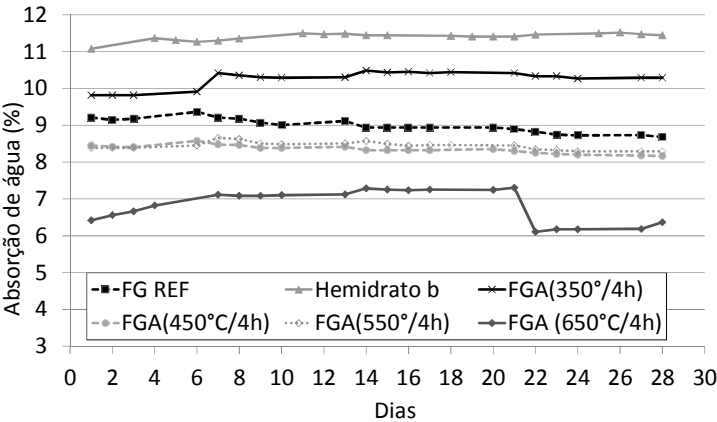
- redução da massa resulta em diminuição do valor da absorção e;
- aumento da massa ao longo do tempo de ensaio acarreta em acréscimo nos valores atribuídos à absorção.

A Figura 110 e a Figura 111 apresentam a absorção de água ao longo do período de ensaio para os sistemas ternários à base de sulfato de cálcio, com FGAs calcinadas por 2 e 4 horas, respectivamente. Nota-se que menores valores de absorção de água ocorreram nas argamassas autonivelantes com FGA produzida em alta temperatura. Este fato pode indicar uma menor porosidade dessas argamassas autonivelantes, podendo também ter contribuído para maiores resistências à compressão, como visto anteriormente. Essas misturas apresentaram absorção aproximada entre 8,5 e 7%. As demais tem absorção superior a esses valores, chegando a 11% àquela com Hemidrato Beta.

A argamassa autonivelante FGA (650°C/4h) apresentou menor absorção (Figura 111), entretanto sua massa reduziu a partir do 22º dia de ensaio acarretando em queda no valor de absorção. Este fato indica uma possível solubilização através da passagem de íons  $\text{Ca}^+$  e  $\text{SO}^{4+}$  do meio poroso para a água de imersão acarretando em uma redução da massa da amostra. Todavia essa ocorrência não acarretou em degradação dessa amostras. As demais argamassas autonivelantes ternárias mostraram comportamento estável durante o ensaio.



**Figura 110 - Absorção de água ao longo do tempo nos sistemas ternários com predominância de sulfato de cálcio. FGAs produzidas com período de calcinação de 2 horas.**



**Figura 111 – Absorção de água ao longo do tempo nos sistemas ternários com predominância de sulfato de cálcio. FGAs produzidas com período de calcinação de 4 horas.**

Na Tabela 42 são apresentadas as resistências à compressão de cada sistema ternário com predominância de sulfato aos 28 dias de cura, bem como os valores de resistência à compressão após os ensaios de

imersão ( $Rc_{imersão}$ ) e imersão-secagem ( $Rc_{im\_scagem}$ ). Apresenta-se também o coeficiente de degradação  $k$ .

Mediante o estudo da degradação foi possível verificar a importância do período de calcinação para a obtenção da fosfoanidrita já que todas as argamassas autonivelantes produzidas com FGA/2h degradaram (Tabela 42). Quando as argamassas foram produzidas com FGA calcinada por 4 horas somente a amostra FGA(450°C/4h) sofreu degradação. A argamassa produzida com Hemidrato Beta mostrou-se resistente à ação da água e dos ciclos de imersão e secagem (Figura 112a).

A argamassa produzida com FG REF degradou e isto pode ser visivelmente percebido na foto apresentada na Figura 112b. Observou-se que esta argamassa mostrou-se frágil e com algumas partículas sólidas de sua superfície soltas quando da retirada da água. A FGA(450°C/4h) não aparentou degradação visual, nenhum fato chamou atenção (Figura 112b).

Os resultados reforçam a importância de um período maior de calcinação para produção das FGAs. A obtenção da forma de sulfato de cálcio denominada anidrita II, que é um produto pouco solúvel, é mais evidente em maior período de calcinação, isto confirma os resultados da difratometria de raios-X e ATD-TG relatados anteriormente (item 0). O sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio mostrou eficiente em tornar a FGA resistente à água desde que se utilize FGAs calcinadas por 4 horas.

A FGA calcinada durante 4 horas não é solúvel em água quando incorporada nos sistemas ternários à base de sulfato de cálcio. Com exceção da FGA(450°C/4h), a qual não ficou totalmente esclarecido seu comportamento, pode-se assumir que sua estrutura cristalina favorece sua dissolução na água, acarretando em decréscimo de resistência à compressão ( $k > 0$ ) ao término dos ensaios de degradação.

Apesar dos produtos hidratados do cimento Portland não terem sido identificados na difratometria de raios-X, esses compostos fazem o intertravamento dos cristais de di-hidrato produzidos em misturas ricas em sulfato de cálcio, acarretando em uma estrutura mais densa e fechada, com poucos vazios, prevenindo a dissolução em água. Pode-se assumir que a anidrita ortorômbica, obtida nas temperaturas de 450° e 550°C, contribui para uma estrutura pouco degradável pela ação da água.

**Tabela 42 - Taxa de degradação das argamassas autonivelantes com predomínio de sulfato de cálcio – FGAs calcinadas por 2 e 4 horas**

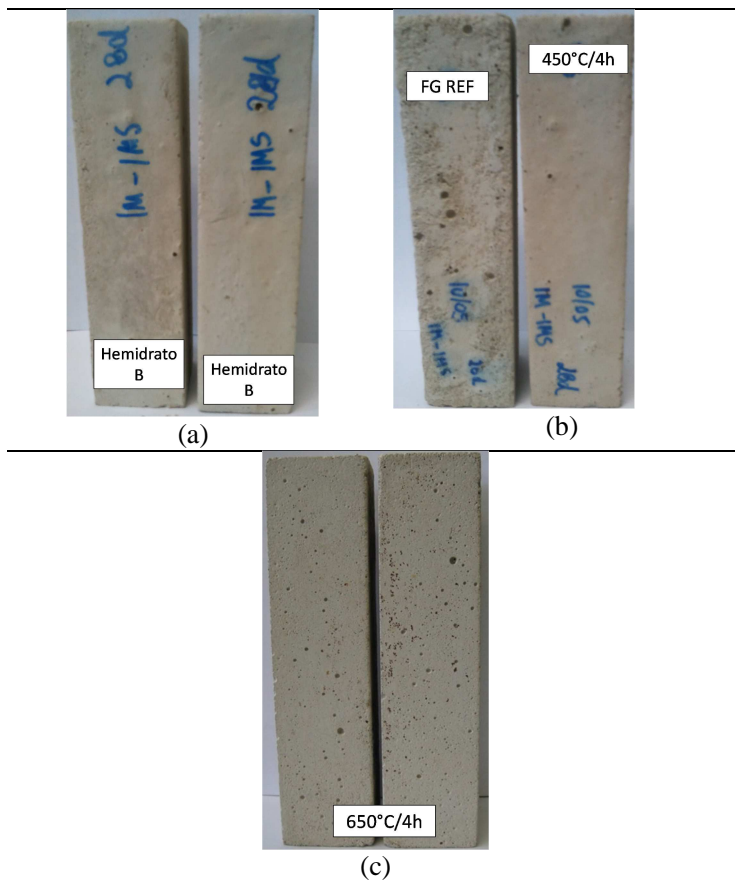
**Sistemas ternários com FG REF, Hemidrato Beta e FGAs calcinadas por 2 horas**

Amostra	Rc_ 28d	Rc_ imersão	K	Degrada ?	Rc_ im_ secagem	K	Degrada ?
<b>FG REF</b>	<b>17,80</b>	<b>16,31</b>	<b>0,08</b>	<b>Sim</b>	<b>15,51</b>	<b>0,13</b>	<b>Sim</b>
Hemidrato b	9,20	9,20	0,00	Não	9,21	0,00	Não
<b>FGA(350°/2h)</b>	<b>17,9</b>	<b>11,00</b>	<b>0,39</b>	<b>Sim</b>	<b>10,36</b>	<b>0,42</b>	<b>Sim</b>
<b>FGA(450°/2h)</b>	<b>21,80</b>	<b>15,50</b>	<b>0,29</b>	<b>Sim</b>	<b>14,60</b>	<b>0,33</b>	<b>Sim</b>
<b>FGA(550°/2h)</b>	<b>20,70</b>	<b>17,87</b>	<b>0,14</b>	<b>Sim</b>	<b>19,64</b>	<b>0,05</b>	<b>Sim</b>
<b>FGA(650°/2h)</b>	<b>21,09</b>	<b>19,57</b>	<b>0,07</b>	<b>Sim</b>	<b>20,28</b>	<b>0,04</b>	<b>Sim</b>

**Sistemas ternários com FG REF, Hemidrato Beta e FGAs calcinadas por 4 horas**

Amostra	Rc_ 28d	Rc_ imersão	K	Degrada ?	Rc_ im_ secagem	K	Degrada ?
<b>FG REF</b>	<b>17,80</b>	<b>16,31</b>	<b>0,08</b>	<b>Sim</b>	<b>15,51</b>	<b>0,13</b>	<b>Sim</b>
Hemidrato b	9,20	9,20	0,00	Não	9,21	0,00	Não
FGA(350°/2h)	10,20	11,31	-0,11	Não	10,36	0,02	Não
<b>FGA(450°/2h)</b>	<b>21,40</b>	<b>18,40</b>	<b>0,14</b>	<b>Sim</b>	<b>14,60</b>	<b>0,32</b>	<b>Sim</b>
FGA(550°/2h)	24,80	26,96	-0,09	Não	25,64	0,03	Não
FGA(650°/2h)	23,70	23,86	-0,01	Não	25,28	0,07	Não





**Figura 112 – Argamassas autonivelantes após ensaio de degradação**

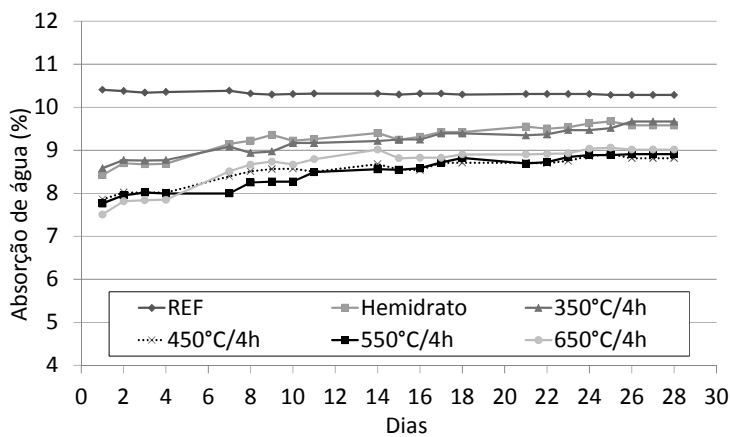
Os resultados de absorção de água nos sistemas ternários CAH-CSH (base cimento Portland) mostram ganho de massa na amostra ao longo do período do ensaio de imersão já que os valores de absorção de água constante na

Figura 113 aumentaram ao longo do ensaio. Este fato é atribuído à formação de novos produtos hidratados tal como o di-hidrato. Os resultados obtidos são superiores aos apresentados por Singh, Garg e Rehsi (1990) com anidritas produzidas em temperatura de 800°C pois o ganho de massa também foi observado todavia em FGAs produzidas com temperatura máxima de 650°C.

A absorção inicial de água foi inferior com as argamassas autonivelantes produzidas com FGAs nas temperaturas de 450°C/4h; 550°C/4h e 650°C/4h. A absorção de água foi de aproximadamente 10% para a argamassa autonivelante FG REF, 8,6% para as argamassas autonivelantes 350°C/4h e 450°C/4h, e ainda, 7,7% para as argamassas autonivelantes 550°C/4h e 650°C/4h.

Misturas com predomínio de cimento Portland em geral não sofrem degradação pela ação da água já que são ricas em C-S-H o que contribui para a geração de uma matriz resistente e com cristais intertravados. Um filme de C-S-H cobre os cristais de di-hidrato (CAMARINI e MILITO, 2011). Contudo, quando se utilizou FG REF e Hemidrato Beta os compostos hidratados não foram capazes de conter a dissolução desses sulfatos de cálcio.

As argamassas produzidas com anidrita mostraram-se resistentes aos ciclos de imersão em água e também aos ciclos de imersão-secagem (Tabela 43). Verifica-se degradação nas argamassas autonivelantes produzidas com FG REF e Hemidrato  $\beta$  apesar dessa degradação ser pouco expressiva já que, por exemplo, a amostra com Hemidrato apresentou redução de somente 2% no valor de resistência à compressão comparando o resultado aos 28 dias (14,98 MPa) com o valor após o ensaio de imersão (14,65 MPa).



**Figura 113 – Absorção de água ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland**

**Tabela 43 – Taxa de degradação dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland**

Argamassa	Rc_ 28d	Rc_ imersão	K	Degrada ?	Rc_ im_ secagem	K	Degrada ?
<b>REF</b>	<b>17,21</b>	<b>15,74</b>	<b>0,09</b>	<b>Sim</b>	<b>16,20</b>	<b>0,06</b>	<b>Sim</b>
<b>Hemidrato β</b>	<b>14,98</b>	<b>14,65</b>	<b>0,02</b>	<b>Sim</b>	<b>14,81</b>	<b>0,01</b>	<b>Sim</b>
FGA(350°/4h)	16,93	20,90	-0,23	Não	20,14	-0,19	Não
FGA(450°/4h)	17,95	20,53	-0,14	Não	21,19	-0,18	Não
FGA(550°/4h)	24,84	25,36	-0,15	Não	25,30	-0,14	Não
FGA(650°/4h)	26,94	27,27	-0,01	Não	27,05	0,00	Não

Nos sistemas binários observou-se que maiores valores de absorção ocorreram em menores temperaturas de calcinação. Ocorreu perda de massa ao longo do período do ensaio de imersão gerando redução dos valores de absorção ao longo do período, como pode ser visto na Figura 114.

Verifica-se que o sistema binário à base de sulfato de cálcio não é eficiente para tornar resistente à água os sulfatos de cálcio estudados. Supõe-se que os ativadores (cal hidratada e sulfato de potássio) não foram capazes de ativar a hidratação da FGA, visto que, independente da temperatura, ocorreu degradação em todas as argamassas autonivelantes produzidas no sistema binário, conforme pode ser visualizado na Tabela 44. Esse comportamento é corroborado pelas resistências à compressão apresentadas por essas misturas que foram baixas, não superiores a 15 MPa aos 28 dias. A ativação ocorre diretamente na anidrita aumentando sua taxa de dissolução, formando sais transientes que posteriormente servem de pontos de nucleação para a cristalização da gipsita (principal produto hidratado do sulfato de cálcio). Como a FGA produzida tem lenta solubilidade em água, necessita de um ativador mais ágil para a formação dos pontos de nucleação.

Com esses resultados, evidencia-se que não somente o tipo de sulfato de cálcio utilizado, conforme a temperatura de calcinação, mas também o sistemas de alomerantes e seu proporcionamento de materiais são fatores limitantes para insensibilizar o sulfato de cálcio na água.

O aspecto da argamassa autonivelante produzida pelo sistema binário é exemplificada pela amostra FG REF na Figura 115. Nota-se que a superfície da argamassa está degradada, com os grãos do agregado miúdo aparecendo.

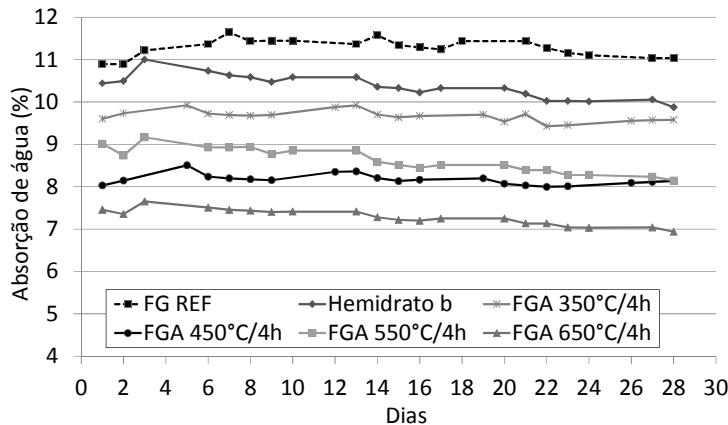


Figura 114 - Absorção de água ao longo do tempo nos sistemas binários com predomínio de sulfato de cálcio

Tabela 44 - Taxa de degradação (*k*) dos sistemas binários à base de sulfato de cálcio

Amostra	Rc_ 28d	Rc_ imersão	K	Degrada ?	Rc_ im_ secagem	K	Degrada ?
REF	7,20	5,12	0,29	Sim	6,16	0,14	Sim
Hemidrato β	14,30	10,02	0,30	Sim	13,32	0,07	Sim
FGA(350°/4h)	12,32	9,80	0,20	Sim	7,98	0,35	Sim
FGA(450°/4h)	14,30	9,50	0,34	Sim	10,91	0,24	Sim
FGA(550°/4h)	15,10	12,76	0,15	Sim	9,96	0,34	Sim
FGA(650°/4h)	15,24	13,09	0,14	Sim	12,74	0,16	Sim



**Figura 115 – Aspecto da amostra FG REF produzida com sistema binário após ensaio de imersão em água**

#### 4.4 OBTENÇÃO DE SISTEMAS ETRINGÍTICOS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DA FOSFOANIDRITA

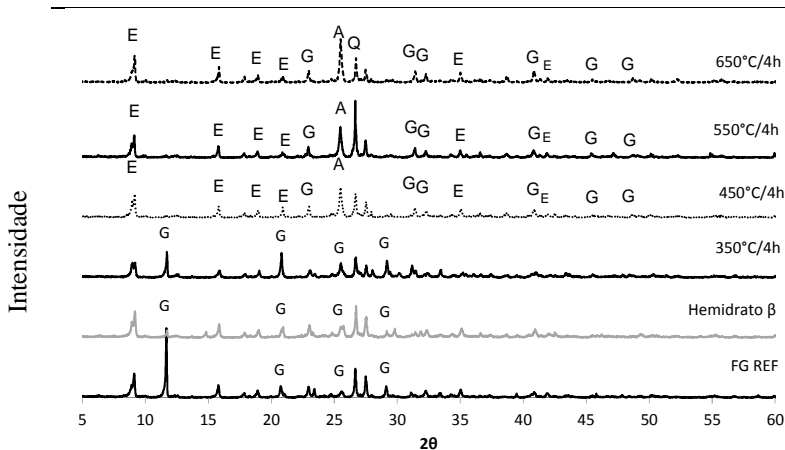
Os resultados apresentados no tópico sobre a degradação (0) ressaltaram a importância do sistema de aglomerantes na obtenção de argamassas autonivelantes, produzidas com sulfatos de cálcio, resistentes em água. Especificamente para o sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio, os resultados enfatizaram que o período de calcinação é relevante a fim de se evitar a degradação em meio aquoso. Como os melhores resultados para os sistemas ternários à base de sulfato de cálcio foram para as argamassas autonivelantes com FGAs calcinadas por período de 4 horas, as análises de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram conduzidas nestas amostras aos 28 dias de cura e serão relatados nos parágrafos seguintes.

Atualmente uma das estratégias para reduzir impactos da indústria cimentícia tal como a emissão de  $\text{CO}_2$  é a redução do fator clínquer. A partir desse ponto de vista de sustentabilidade, alguns autores buscam desenvolver sistemas etringíticos a partir de subprodutos industriais reduzindo a quantidade de cimento utilizada, como abordado por Carrasco e Vázquez (2009). Neste trabalho, buscou-se também minimizar o uso de cimento maximizando o consumo de sulfato de cálcio a partir do fosfogesso (gesso químico).

Como abordado no embasamento teórico sistemas ternários a base de sulfato de cálcio são denominados sistemas etringíticos pois seu principal produto hidratado é a etringita. Esta, por sua vez, pode ter contribuído para evitar a degradação em água após ciclos de imersão e imersão-secagem das argamassas autonivelantes. O principal produto cristalino nas argamassas autonivelantes FGA (550°C/4h) e FGA(650°C/4h) é a etringita, como pode ser observado nos difratogramas apresentados na Figura 116.

Na Tabela 45 são apresentadas as intensidades dos principais picos de etringita nessas amostras. Observa-se que as intensidades dos picos foram tanto maiores quanto maior a temperatura de calcinação. A etringita também foi constatada nas argamassas FG REF, Hemidrato  $\beta$  e 350°C/4h, entretanto, o principal produto cristalino dessas argamassas é a gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado). A partir desses resultados pode-se estabelecer que foram formados sistemas etringíticos com a FGA produzida nas temperaturas de 450°C, 550°C e 650°C. Esse sistema etringítico assegurou desempenho quanto à degradação e também melhores resistências mecânicas.

Como a difração de raios-X foi conduzida em argamassa identificou-se o quartzo na análise mineralógica. Na preparação da amostra para o ensaio selecionou-se a parte central do corpo de prova para fragmentá-lo e após a redução das dimensões das partículas fez-se o peneiramento em malha inferior a 100  $\mu\text{m}$ . Este processo pode ter tendenciado à uma presença inferior de agregado miúdo na amostra levada à análise resultando em um pico de quartzo com intensidade inferior ao normalmente identificado em ensaios realizados com argamassas.



**Figura 116 - Difração de raios-X das argamassas autonivelantes com 28 dias de cura. E=Etringita, G=Gipsita, A=Anidrita e Q=Quartzo.**

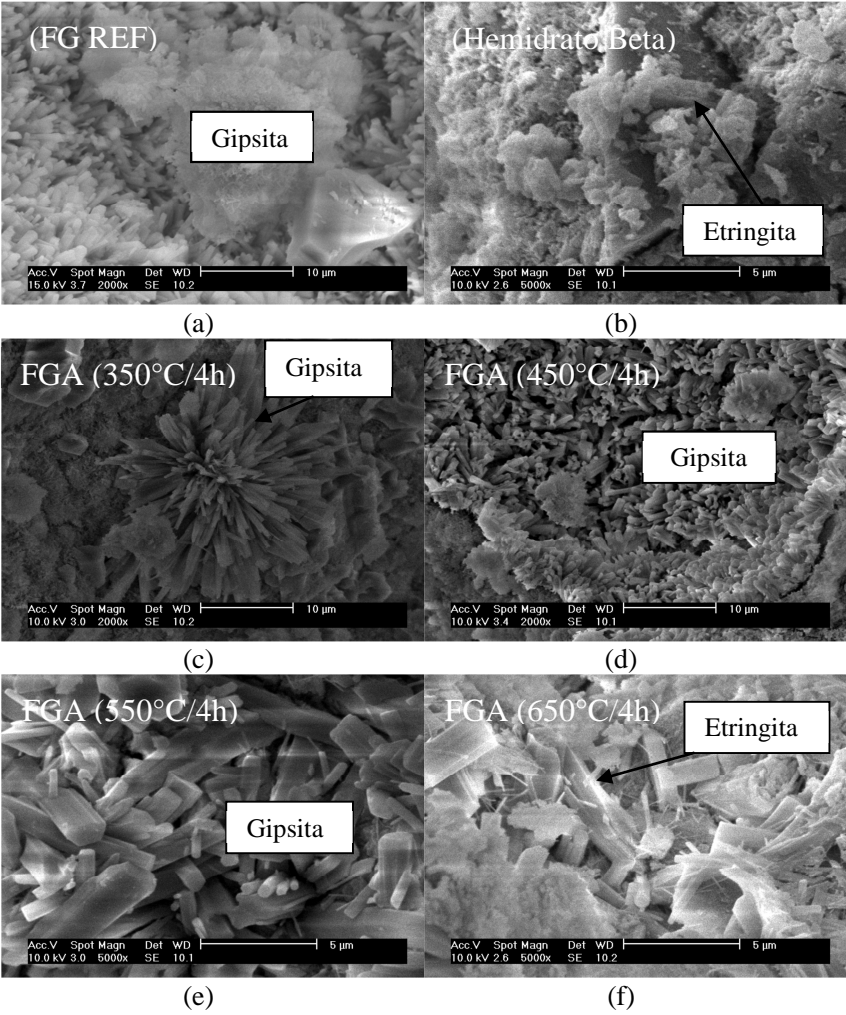
**Tabela 45 – Intensidades dos principais picos de etringita nas argamassas 450°C/4h, 550°C/4h e 650°C/4h**

	9,13	15,81	18,85	20,57	34,97
550°/4h	303	131	58	31	77
650°/4h	359	169	70	41	100

Os principais cristais identificados na DRX foram também observados por microscopia, tais como gipsita e etringita. As imagens obtidas através do MEV constataam cristais de di-hidrato anidro presentes na matriz em duas morfologias: grandes placas (Figura 117a) e cristais tabulares (Figura 117c). Diferentes morfologias de etringita foram observadas tais como hastes curtas (Figura 117b) e hastes finas como agulhas (Figura 117e). Lamberet (2005) atribui que a formação de finas agulhas de etringita tem relação ao tipo de sulfato de cálcio utilizado, sendo neste estudo a FGA obtida por calcinação em alta temperatura. A FGA utilizada tem lenta hidratação e o aluminato de cálcio presente no cimento se solubiliza rapidamente, já que a solução é pobre em sulfato conduzindo ao crescimento de finas agulhas de etringita. Para a observação da etringita foi necessário aumento de 5000x. O di-hidrato presente em toda matriz foi visualizado com aumento de 2000x.



Observam-se também cristais tabulares típicos de gesso hidratado (Figura 117d, e, f). Como o percentual de cimento Portland é de somente 15% nesta mistura, há predomínio dos cristais tabulares de di-hidrato e etringita. Camarini e Milito (2011) comentam que os produtos de hidratação do cimento Portland, tal como o C-S-H, podem favorecer o intertravamento dos cristais em matrizes produzidas com predomínio de sulfato de cálcio. Esse intertravamento previne a dissolução do sulfato de cálcio e torna a estrutura cristalina mais forte e resistente à água.



**Figura 117 – Imagens do microscópio eletrônico de varredura nos sistemas ternários a base de sulfato de cálcio aos 28 dias**

#### 4.5 ASPECTOS DO FENÔMENO DE EXPANSÃO E FISSURAÇÃO DOS SISTEMAS TERNÁRIOS COM PREDOMÍNIO DE CIMENTO PORTLAND (CAH-CSH)

##### 4.5.1 Etapa 1 – Identificação da fissuração

Essa etapa do estudo foi necessária devido à observação da fissuração em amostras prismáticas de argamassa autonivelante ternária com dosagem predominante em Cimento Portland. As fissuras surgiram nas amostras após 3 dias de exposição ao ar. Tais fissuras indicaram instabilidade em determinadas composições. Logo, buscou-se avaliar a melhor relação de aglomerantes a fim de produzir pastas sem fissuras.

Essa fissuração foi observada em três sistemas ternários distintos com predomínio de cimento Portland, com as seguintes relações de Sulfato de cálcio/cimento Aluminoso/Cimento Portland:

- 25/25/50. Relação sulfato de cálcio/CP = 0,5;
- 35/25/40. Relação sulfato de cálcio/CP = 0,875;
- 45/25/30. Relação sulfato de cálcio/CP = 1,5

O sulfato de cálcio utilizado nesses sistemas ternários limitou-se ao Hemidrato Beta. O proporcionamento de materiais é apresentado na Tabela 46.

A fissuração ocorrida está exemplificada pelas imagens da Figura 118. Verifica-se que quanto maior a relação Sulfato de cálcio/Cimento Portland mais evidente a fissuração nas argamassas autonivelantes. Constatou-se que as relações utilizadas foram altas quando comparadas às pesquisas conduzidas em argamassas autonivelantes com predomínio de cimento Portland. A Tabela 47 apresenta algumas relações Sulfato de cálcio/Cimento Portland utilizadas em estudos com argamassas autonivelantes, sendo a mais alta relação igual a 0,37.

**Tabela 46 – Materiais utilizados nos sistemas ternários que apresentaram fissuração**

Material	Massa (g)		
	25/25/50	35/25/40	45/25/30
Sistema ternário			
Areia	1200	1200	1200
CP II-F	300	240	270
Aluminoso	150	150	150
Hemidrato Beta	150	210	180
Aditivos:			
Superplastificante (%)	1,15	1,15	1,15
Modificador viscosidade (g)	0,22	0,22	0,22
a/a	0,5	0,5	0,5



Relação Sulfato/Cimento Portland= 0,5. Dosagem 25/25/50



Relação Sulfato/Cimento Portland= 0,875. Dosagem 35/25/40



Relação Sulfato/Cimento Portland= 1,5. Dosagem 45/25/30

**Figura 118 – Fissuração nas argamassas produzidas com dosagens predominantes de cimento Portland**

**Tabela 47 – Verificação da relação Sulfato/Cimento Portland nos estudos com sistemas ternários com predomínio de Cimento Portland**

Dosagem com predomínio de cimento Portland	Relação sulfato de cálcio/CP
Onishi e Bier (2010)	0,37
Lamberet (2005)	0,08; 0,06; 0,5

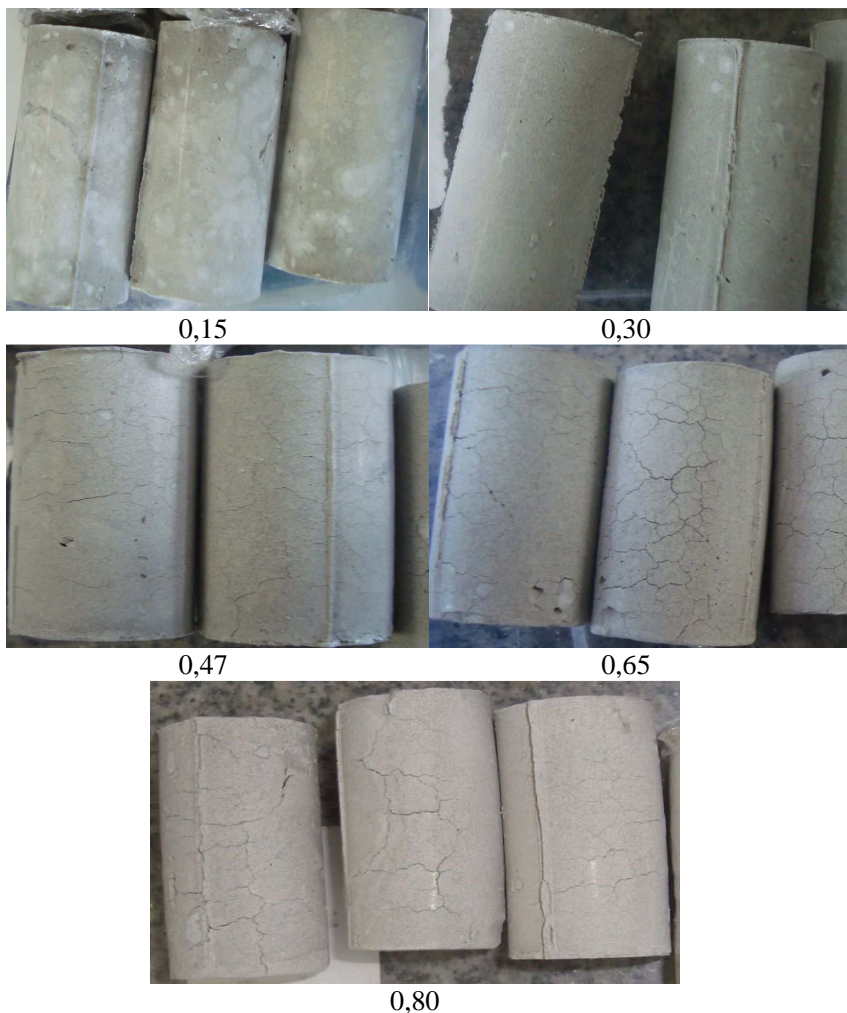
A fim de definir a máxima relação Sulfato de cálcio/Cimento Portland foram produzidas pastas variando essa relação de forma crescente: 0,15; 0,30; 0,47; 0,65; 0,80.

Na Tabela 48 apresenta-se o proporcionamento dos materiais das pastas moldadas em minicilindros.

**Tabela 48 – Proporcionamento dos materiais para a produção de pastas em diferentes relações sulfato de cálcio/cimento Portland**

Relação Sulfato de Cálcio/Portland	0,15	0,30	0,47	0,65	0,80
Portland (CP II-F)	240	240	240	240	240
Aluminoso	150	150	150	150	150
Hemidrato $\beta$	36	72	112,8	156	192
Água	213	231	251,4	273	291
a/a	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

As pastas foram produzidas e desmoldadas após 1 dia e, a partir dessa data, foram realizadas análises visuais que constatassem fissuração e expansão. Dessa análise, constatou-se que após 3 dias de cura ocorre fissuração para as relações Sulfato de cálcio/Cimento Portland 0,47; 0,65 e 0,80 (Figura 119). Desta forma, pode-se concluir que 0,30 é a máxima relação Sulfato de Cálcio/Cimento Portland que pode ser assumida em sistemas ternários CAH-CSH, visto que não apresentaram fissuração.



**Figura 119 – Fissuração em pastas produzidas com relações crescentes sulfato de cálcio/cimento Portland**

#### **4.5.2 Etapa 2 – Influência do tipo de sulfato de cálcio na fissuração**

Onishi e Bier (2010) mostraram a influência do tipo de sulfato de cálcio na expansão de misturas com predomínio de cimento Portland. Os autores constataram que o Hemidrato Beta é expansivo, apresentando

comportamento distinto ao da anidrita, esta que não provoca expansão, somente retração. Partindo dessa premissa, foram confeccionadas pastas com a relação máxima Sulfato de cálcio/Cimento Portland igual a 0,3 com as FGAs em diferentes temperaturas de calcinação: 350°C/4h, 450°C/4h, 550°C/4h, e 650°C/4h. Além disso, para o estudo da morfologia dos hidratos formados que será discutido posteriormente foi produzida uma pasta com a FGA(550°C/4h) tendo relação sulfato de cálcio/cimento Portland igual a 0,65. A fim de estabelecer a influência do tipo de cimento Portland foram testados o CP II-F e o CP V ARI. Os minicilindros foram curados ao ar.

A quantidade de materiais utilizados na produção das pastas consta na Tabela 49.

**Tabela 49 – Proporcionamento dos materiais para a produção de pastas em diferentes relações sulfato de cálcio/cimento Portland (g)**

Relação Sulfato de Cálcio/Portland	0,30	0,65
Portland (CP II-F ou CP-V)	240	240
Aluminoso	150	150
Sulfato de cálcio	72	156
Água	231	273
a/a	0,5	0,5

A Tabela 50 traz um resumo das observações visuais verificadas no terceiro dia após moldagem dos minicilindros.

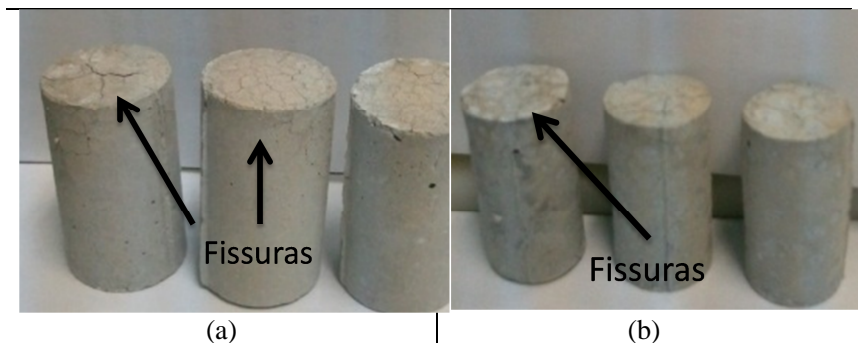
**Tabela 50 – Resumo da avaliação visual da fissuração em pastas com relação sulfato/cimento Portland = 0,65 e 0,30. Pastas curadas ao ar.**

Relação Sulfato de Cálcio/CP=0,65		
Cimento Portland	Sulfato de cálcio	Fissurou?
CP II-F	Hemidrato Beta	Sim
CP V-ARI	Hemidrato Beta	Sim
CP II-F	550°C/4h	Sim (pouco)
CP V-ARI	550°C/4h	Sim (pouco)
Relação Sulfato de Cálcio/CP=0,30		
CP II-F	Hemidrato Beta	Sim (expressiva)
CP V-ARI	Hemidrato Beta	Sim (expressiva)
CP II-F	350°C/4h	Não
CP V-ARI	350°C/4h	Sim (pouco)
CP II-F	450°C/4h	Não
CP V-ARI	450°C/4h	Não
CP II-F	550°C/4h	Não
CP V-ARI	550°C/4h	Não
CP II-F	650°C/4h	Não
CP V-ARI	650°C/4h	Não

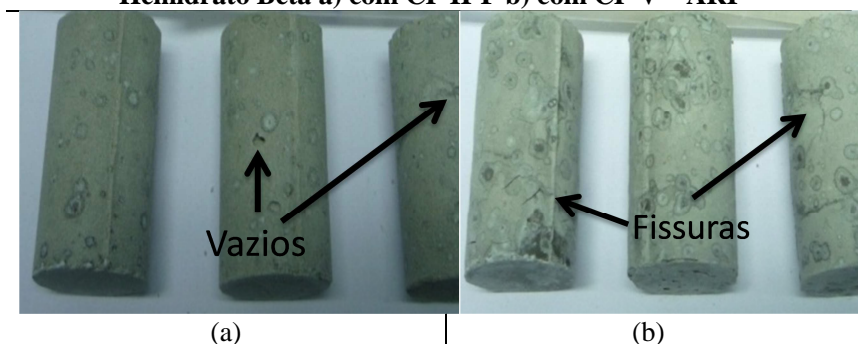
Para exemplificar a fissuração ocorrida nas amostras produzidas com Hemidrato Beta e 350°C/4h algumas fotos estão dispostas na Figura 120 e Figura 121. Alguns vazios foram observados nas amostras endurecidas devido à problemas no momento de sua moldagem (Figura 122).

Um comparativo do aumento de volume verificado nas amostras com Hemidrato Beta em comparação àquela com FGA(550°C/4h) na relação Sulfato de Cálcio/Cimento Portland igual a 0,65 pode ser verificada na Figura 123.





**Figura 120 – Fissuração nas pastas (relação 0,30) produzidas com Hemidrato Beta a) com CP II-F b) com CP V – ARI**



**Figura 121 – Fissuração nas pastas (relação 0,30) produzidas com FGA(350°C/4h) a) com CP II-F b) com CP V – ARI**



**Figura 122 – Fissuração nas pastas (relação 0,30) produzidas com FGA(650°C/4h) a) com CP II-F b) com CP V – ARI**



**Figura 123 – Aumento de volume verificado visualmente entre pastas (relação 0,65) produzidas com FGA(550°C/4h) e Hemidrato Beta de CP II-F**

Independentemente do tipo de cimento Portland, as pastas produzidas com FGA calcinada a partir da temperatura de 450°C/4h não fissuraram. A pasta produzida com FGA na temperatura de 350°C/4h mostrou fissuração leve confirmando os resultados da DRX, mostrados no item 4.1.5, onde as FGAs foram caracterizadas, que mostram que somente em temperatura superior a 450°C que a anidrita II é formada gerando desta forma menor expansão nas amostras. Estes resultados encontram-se também em acordo aos publicados por Onishi e Bier (2010) e Evju e Hansen (2005).

Conclui-se que a calcinação beneficia as misturas produzindo material menos expansivo. Pode-se salientar também que o fator de maior influência na fissuração das argamassas é o tipo de sulfato de cálcio utilizado.

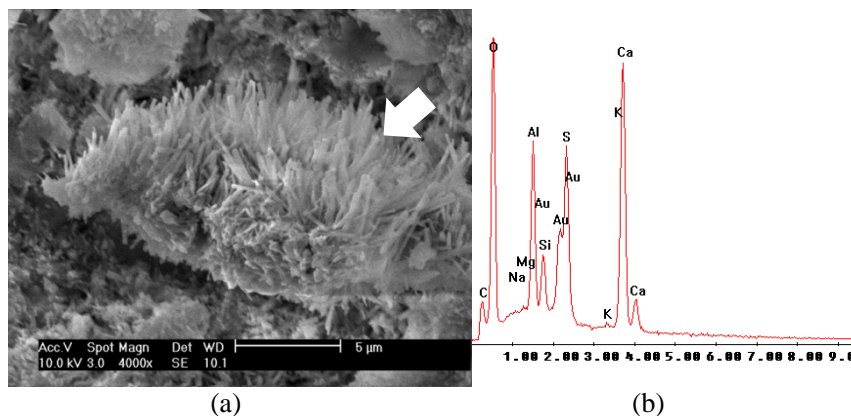
#### 4.5.3 Análise mineralógica e morfológica

Atribui-se a expressiva fissuração e expansão observada na pasta produzida com Hemidrato Beta (Figura 120) à formação de massa de etringita, como pode ser visualizado na Figura 124 que mostra a morfologia da etringita formada na pasta com relação Sulfato de cálcio/Cimento Portland igual a 0,65. Este tipo de etringita cresce radialmente em torno do grão de cimento e, segundo a teoria dos cristais, a expansão acontece a partir do momento em que os cristais interagem uns com os outros.

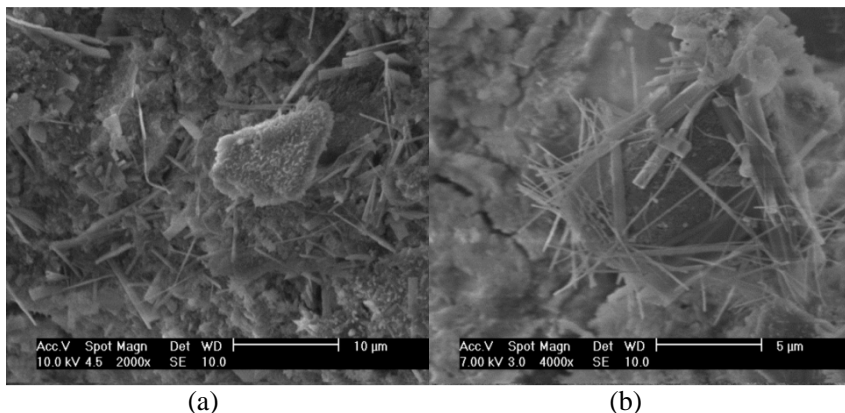
Já, quando se utiliza FGA 550°C/4h o crescimento dos cristais ocorre arbitrariamente por toda a pasta e os cristais são mais longos e finos, conforme Figura 125. Evju e Hansen (2005) comentam que as finas agulhas de etringita podem ter comprimento de 15-20  $\mu\text{m}$ . Em contrapartida quando o crescimento ocorre em torno do grão de cimento massivamente elas possuem comprimento de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , crescendo até uma dimensão em que se encontra com outra então expandindo.

A microestrutura formada em função do tipo de sulfato de cálcio utilizado é bastante distinta. Na Figura 126 percebe-se que mesmo na relação Sulfato de Cálcio/Cimento Portland igual a 0,30, quando se utiliza o Hemidrato Beta forma-se etringita massiva (massive ettringite). Já naquelas pastas com FGA 550°C/4h (Figura 126b) formam-se finas e longas agulhas.

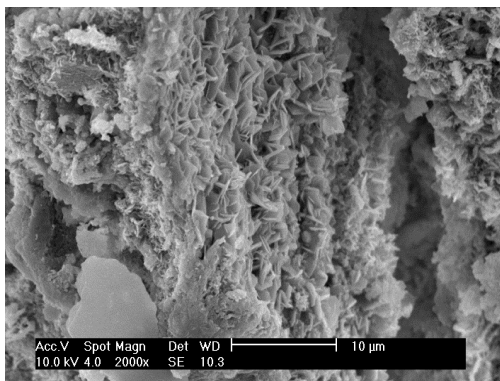
Tosun e Baradan (2010) estudaram a morfologia da etringita e sua relação com a expansão e afirmam que a morfologia da etringita define seu caráter expansivo. Classificaram em duas morfologias distintas, sendo denominada a não expansiva que preenche os vazios em “*ball-ettringite*” e, com a disponibilidade de sulfato e continuidade dos crescimento dos cristais de etringita forma-se a *massive ettringite*, esta que é expansiva.



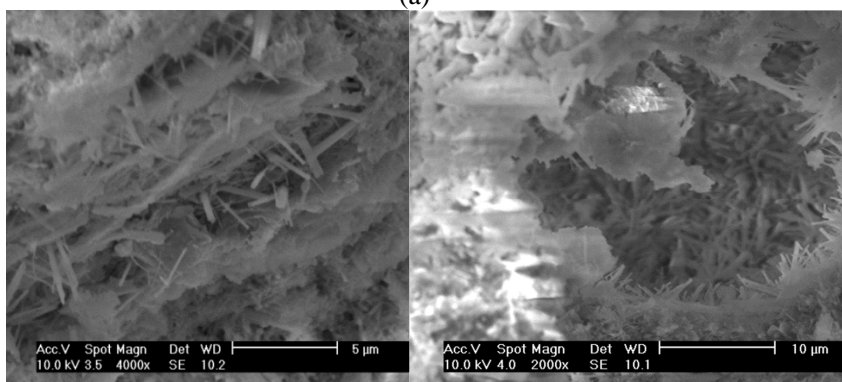
**Figura 124 – Hemidrato Beta - Relação Sulfato de cálcio/Cimento Portland = 0,65. Amostra com predomínio de CP V. a) Etringita expansiva b) Análise química qualitativa realizada no local da imagem.**



**Figura 125 – FGA(550°C/4h) - Relação Sulfato de cálcio/Cimento Portland = 0,65. a) CP V. b) CP II-F.**



(a)



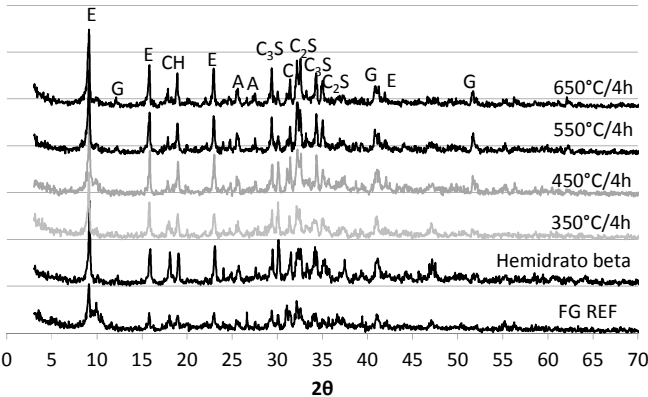
(b)

**Figura 126 – Relação Sulfato de Cálcio/Cimento Portland igual a 0,30. Amostras produzidas com CP V ARI. a) Hemidrato Beta b) FGA 550°C/4h.**

A análise mineralógica realizada por difração de raios-X executada na idade de cura de 1 dia nas pastas com relação Sulfato de Cálcio/Cimento Portland igual a 0,30 (Figura 127) evidencia os picos de etringita e também compostos típicos do cimento Portland tais como  $C_2S$ ,  $C_3S$ , hidróxido de cálcio.

Os principais picos de etringita verificados estão apresentados na

Tabela 51. Pode-se observar que quanto maior a temperatura de calcinação do sulfato de cálcio utilizado maior a quantidade de etringita formada, assegurando maior resistência na idade de 1 dia.



G: Gesso  
A: Anidrita  
E: Etringita  
CH: Hidróxido de cálcio  
C: Calcita  
C<sub>3</sub>S: Silicato tricálcico  
C<sub>2</sub>S: Silicato dicálcico

Figura 127 – Difratogramas das pastas (0,30) produzidas com CP V ARI e FGAs. Idade de cura: 1 dia.

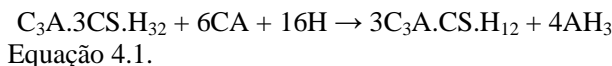
Tabela 51 – Principais intensidades dos picos de etringita em 2θ: 9,13; 15,78; 22,88; 41,47

Amostra/2θ	9,13	15,78	22,8	41,47
Hemidrato β	132	61	24	18
350°C/4h	141	69	38	12
450°C/4h	182	53	40	23
550°C/4h	181	69	60	23
650°C/4h	186	86	75	22

A hidratação da fase aluminato do cimento Portland nos períodos seguintes à adição de água à mistura está relacionada principalmente à formação da etringita (AFt), já que sua precipitação acontece na fase inicial devido à alta relação de Sulfato/Alumina. Entretanto, o rápido ingresso de íons hidroxila, álcalis e sulfato na solução, diminui a solubilidade do C<sub>3</sub>A, resultando numa baixa concentração de Al<sup>3+</sup> para a

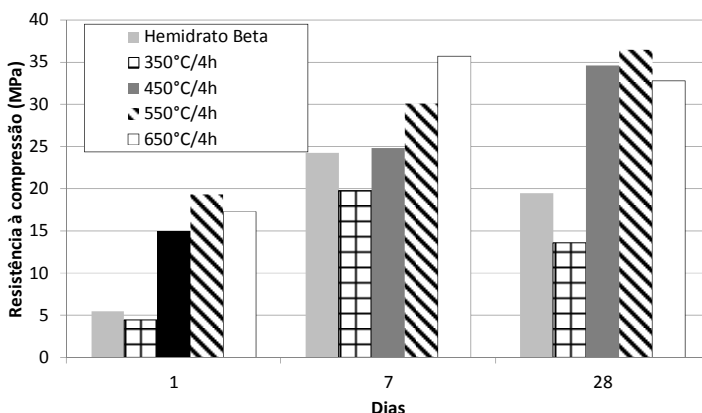
precipitação da etringita (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Como as anidritas produzidas nas temperaturas 450°C/4h, 550°C/4h e 650°C/4h tem solubilidade mais lenta do que o Hemidrato  $\beta$  nas primeiras idades, não possuem capacidade de impedir a liberação de alumina presente no C<sub>3</sub>A do cimento Portland, acarretando em maior precipitação da fase AFt, resultando em maiores resistências à compressão nas idades iniciais e também em períodos de início e fim de pega mais curtos. Esses resultados estão em acordo aos observados por Xu, Wang e Zhang (2012).

Scrivener (2001) explica a formação de uma barreira semipermeável chamada de “ettringite-layer” sobre a superfície do C<sub>3</sub>A que limita o transporte de água e íons. Nas pastas produzidas com as FGAs das temperaturas 450°C/4h, 550°C/4h e 650°C/4h essa barreira é mais densa por ter mais etringita naquela região. Entretanto, como a solubilidade da anidrita em água saturada de cal (água dos poros) é maior do que a do Hemidrato  $\beta$ , embora ela se dissolva de forma muito mais lenta, mais íons sulfato são fornecidos em idades tardias. Isso acarreta em um maior tempo para os íons sulfato serem consumidos demorando mais para a formação do monossulfato de cálcio. Como se conhece da química do cimento, após a exaustão do sulfato a etringita reage com o CA disponível no cimento aluminoso formando monossulfato de cálcio (fase AFm), segundo equação abaixo (LAMBERET, 2005):



Xu, Wang e Zhang (2012) comentam que sistemas ternários produzidos com anidrita atingem a máxima quantidade de etringita em 1 dia, já àqueles produzidos com Hemidrato  $\beta$  a maior ocorrência de etringita é evidenciada em 3 horas.

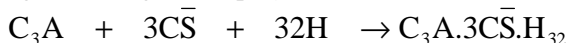
Pode-se observar que quanto maior a temperatura de calcinação do sulfato de cálcio utilizado maior a quantidade de etringita formada, assegurando maior resistência na idade de 1 dia. Os resultados da resistência à compressão são apresentados na Figura 128. Verifica-se que quanto maior a temperatura de calcinação maior a resistência à compressão obtida. Com 1 dia de cura a resistência à compressão chegou a 14,89; 19, 27 e 17,24 MPa para as pastas 450°C/4h, 550°C/4h e 650°C/4h, respectivamente. A alta resistência em baixas idades pode ser atribuída à formação de etringita nas primeiras horas.



**Figura 128 – Resistência à compressão em função dos diferentes tipos de sulfato de cálcio**

#### 4.5.4 Balanço de massa global e por espécie química

Emoto e Bier (2007) abordam que a partir da hidratação de sistemas etringíticos contendo cimento aluminoso, sulfato de cálcio e/ou cimento Portland e hidróxido de cálcio, a formação de etringita pode ocorrer segundo a seguinte equação:



Equação 4.2.

Da notação química do cimento: C = CaO; S = SiO<sub>2</sub>; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\bar{S}$  = SO<sub>3</sub>; H = H<sub>2</sub>O.

A fim de verificar a quantidade de etringita produzida a partir da hidratação das pastas com Hemidrato Beta e FGA(550°C) tendo relação sulfato de cálcio/cimento Portland igual a 0,3 e 0,65 fez-se o balanço de massa global e por espécie química.

Para o cálculo, utilizou-se a massa total de material em cada mistura, bem como, as análises químicas dos cimentos (item 3.1.2) e dos sulfatos de cálcio (item 4.1.2) já apresentadas anteriormente. O proporcionamento de materiais utilizados na produção das pastas está na Tabela 52.



**Tabela 52 – Proporcionamento dos materiais para a produção de pastas em diferentes relações sulfato de cálcio/cimento Portland (g)**

Relação Sulfato de Cálcio/Portland	0,30	0,65
Portland (CP II-F ou CP-V)	240	240
Aluminoso	150	150
FGA(550°C/4h) ou Hemidrato Beta	72	156
Água	231	273
Massa total	693	819

A massa molar (g/mol) de cada espécie química é:

- Ca = 40
- O = 16
- Al = 26,96
- S = 32,065
- H = 1

Os elementos presentes na equação e que foram considerados no balanço de massa são: enxofre, alumínio, cálcio, hidrogênio e oxigênio. As expressões abaixo apresentam o roteiro de cálculo executado.

Balanço de enxofre:

$$\begin{aligned}
 m_{FGA \text{ ou Hemidrato}} \cdot \%SO_3 \cdot \% \frac{Massa \text{ molar } S}{Massa \text{ molar } SO_3} \\
 + m_{Portland} \cdot \%SO_3 \cdot \% \frac{Massa \text{ molar } S}{Massa \text{ molar } SO_3} \\
 = \%S_{produto} \cdot m_{total}
 \end{aligned}$$

Balanço de alumínio:

$$\begin{aligned}
 m_{FGA \text{ ou Hemidrato}} \cdot \%Al_2O_3 \cdot \% \frac{Massa \text{ molar } Al}{Massa \text{ molar } Al_2O_3} \\
 + m_{Portland} \cdot \%Al_2O_3 \cdot \% \frac{Massa \text{ molar } Al}{Massa \text{ molar } Al_2O_3} \\
 + m_{Aluminoso} \cdot \%Al_2O_3 \cdot \% \frac{Massa \text{ molar } Al}{Massa \text{ molar } Al_2O_3} \\
 = \%Al_{produto} \cdot m_{total}
 \end{aligned}$$

Balanco de cálcio:

$$\begin{aligned}
 & m_{FGA \text{ ou Hemidrato}} \cdot \%CaO \cdot \% \frac{\text{Massa molar } Ca}{\frac{\text{Massa molar } CaO}{\text{Massa molar } Ca}} \\
 & + m_{Portland} \cdot \%CaO \cdot \% \frac{\text{Massa molar } CaO}{\text{Massa molar } Ca} \\
 & + m_{Aluminoso} \cdot \%CaO \cdot \% \frac{\text{Massa molar } CaO}{\text{Massa molar } CaO} \\
 & = \%Ca_{produto} \cdot m_{total}
 \end{aligned}$$

Balanco de oxigênio:

$$\begin{aligned}
 & m_{FGA \text{ ou Hemidrato}} \cdot \%SO_3 \cdot \% \frac{\text{Massa molar } O}{\text{Massa molar } SO_3} \\
 & + m_{Portland} \cdot \%SO_3 \cdot \% \frac{\text{Massa molar } O}{\text{Massa molar } SO_3} \\
 & + m_{FGA \text{ ou Hemidrato}} \cdot \%CaO \cdot \% \frac{\text{Massa molar } O}{\text{Massa molar } CaO} \\
 & + m_{Aluminoso} \cdot \%CaO \cdot \% \frac{\text{Massa molar } O}{\text{Massa molar } CaO} \\
 & + m_{Portland} \cdot \%CaO \cdot \% \frac{\text{Massa molar } O}{\text{Massa molar } CaO} \\
 & + m_{Aluminoso} \cdot \%Al_2O_3 \cdot \% \frac{O}{Al_2O_3} \\
 & + m_{Portland} \cdot \%Al_2O_3 \cdot \% \frac{O}{Al_2O_3} \\
 & + m_{FGA \text{ ou Hemidrato}} \cdot \%Al_2O_3 \cdot \% \frac{O}{Al_2O_3} \\
 & = \%O_{produto} \cdot m_{total}
 \end{aligned}$$

Total do produto (g) =  $\Sigma$  massa Oxigênio, cálcio, alumínio e enxofre

Para a relação sulfato de cálcio/cimento Portland igual a 0,30 produzida com Hemidrato  $\beta$  tem-se:

Balanco de enxofre:

$$\begin{aligned}
 & 72.0,30493 \cdot \frac{32,065}{80,065} + 240.0,0284 \cdot \% \frac{32,065}{80,065} = \%S_{produto} \cdot 693 \\
 & \%S_{produto} = 1,66 \cdot 10^{-2} g
 \end{aligned}$$

Balanço de alumínio:

$$72.0,00234 \cdot \frac{26,96}{101,92} + 240.0,0510 \cdot \frac{26,96}{101,92} + 150.0,6032 \cdot \frac{26,96}{101,92} \\ = \%Al_{produto} \cdot 693$$

$$\%Al_{produto} = 3,93 \cdot 10^{-2} g$$

Balanço de cálcio:

$$72.0,45763 \cdot \frac{40}{56} + 240.0,6371 \cdot \frac{40}{56} + 150.0,3439 \cdot \frac{40}{56} \\ = \%Ca_{produto} \cdot 693 \\ \%Ca_{produto} = 0,245 g$$

Balanço de oxigênio:

$$72.0,30493 \cdot \frac{16}{80,065} + 240.0,0284 \cdot \frac{16}{80,065} + 150.0,6032 \cdot \frac{16}{101,92} \\ + 72.0,0234 \cdot \frac{16}{101,92} + 240.0,510 \cdot \frac{16}{101,92} \\ + 72.0,45763 \cdot \frac{16}{56} + 150.0,3439 \cdot \frac{16}{56} \\ + 240.0,6371 \cdot \frac{16}{56} = \%O_{produto} \cdot 693 \\ \%O_{produto} = 0,155 g$$

Total do produto (g) = 0,4559 g

O cálculo apresentado acima, para a relação 0,30, foi executado para a FGA(550°C/4h) e também para a relação sulfato de cálcio/cimento Portland igual a 0, 65. Os resultados estão apresentados na Tabela 53.

**Tabela 53 – Massa total de produto (etringita) formado a partir da reação (g)**

Relação sulfato de cálcio/cimento Portland	0,30	0,65
Hemidrato Beta	0,4559	0,478
FGA(550°C/4h)	0,4736	0,430

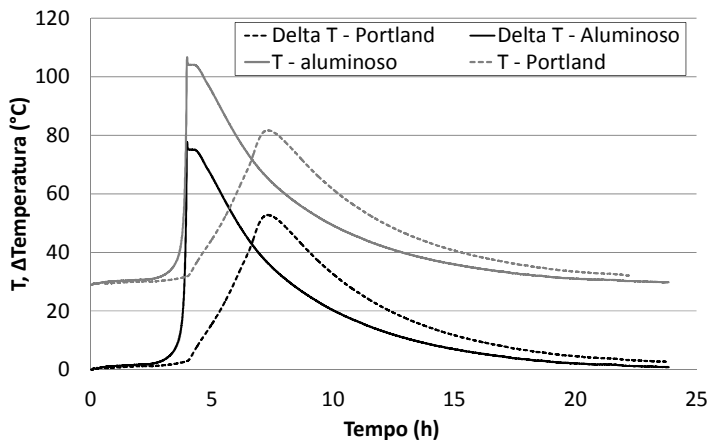
Os resultados mostram que a massa formada de etringita para as quatro misturas são muito próximas, comprovando desta forma, que efetivamente a morfologia da etringita é o fator mais influente com relação à fissuração e expansão observada nas amostras com predomínio de cimento Portland quando da relação sulfato de cálcio/cimento Portland superior ou igual a 0,65. Isso mostra que a quantidade de etringita não tem influência na fissuração contudo a forma de seus cristais é extremamete relevante.

#### 4.5.5 Cinética da hidratação

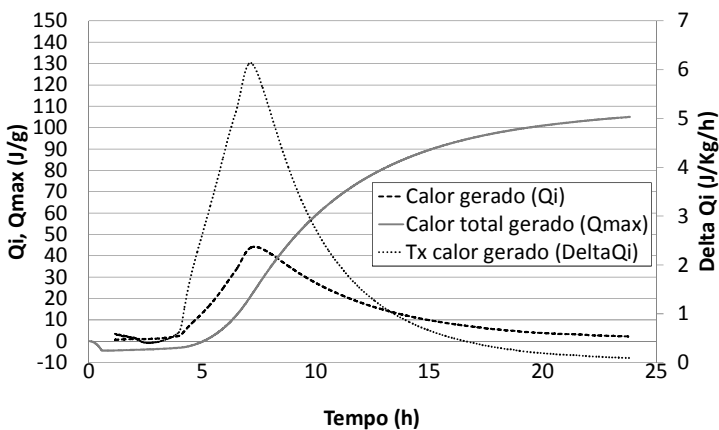
##### 4.5.5.1 Estudo do calor nos cimentos

Na Figura 129 são apresentadas as temperaturas e a variação da temperatura ( $\Delta T$ ) ao longo do tempo para o cimento Aluminoso e cimento Portland (CP II-F). Nota-se que as reações são exotérmicas, sendo que o desenvolvimento de calor pelo cimento aluminoso é mais alto chegando em temperatura de aproximadamente 100°C após 4 horas do contato com a água, sendo este seu pico máximo. O cimento Portland atinge seu pico máximo de temperatura em 7 horas com aproximadamente 80°C, sendo esta fase associada ao fim de pega com o período de aceleração. Para o cimento aluminoso esse comportamento é verificado mais cedo.

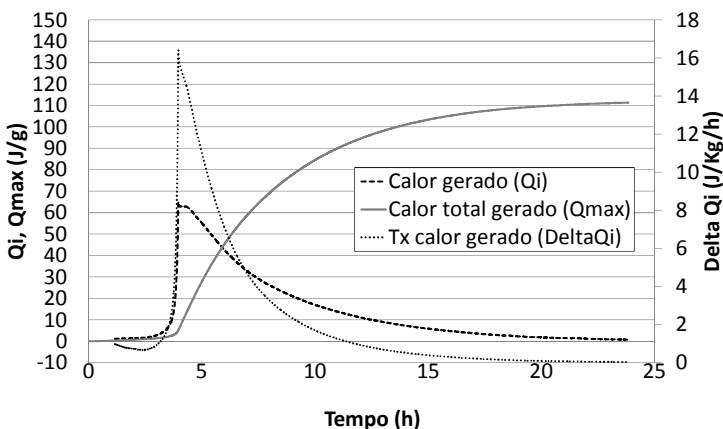
A taxa de calor gerado ( $\Delta Q_i$ ) é muito superior àquela contatada para o cimento Portland, bem como seu calor total gerado ao longo do tempo ( $Q_{max}$ ), conforme apresentado na Figura 130 e Figura 131.



**Figura 129 – Temperatura (T) e variação de temperatura ( $\Delta T$ ) ao longo do tempo para o cimento Portland e Cimento Aluminoso**



**Figura 130 – Calor gerado ( $Q_i$ ), Taxa de calor gerado ( $\Delta Q_i$ ) e Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) em pasta de cimento Portland**



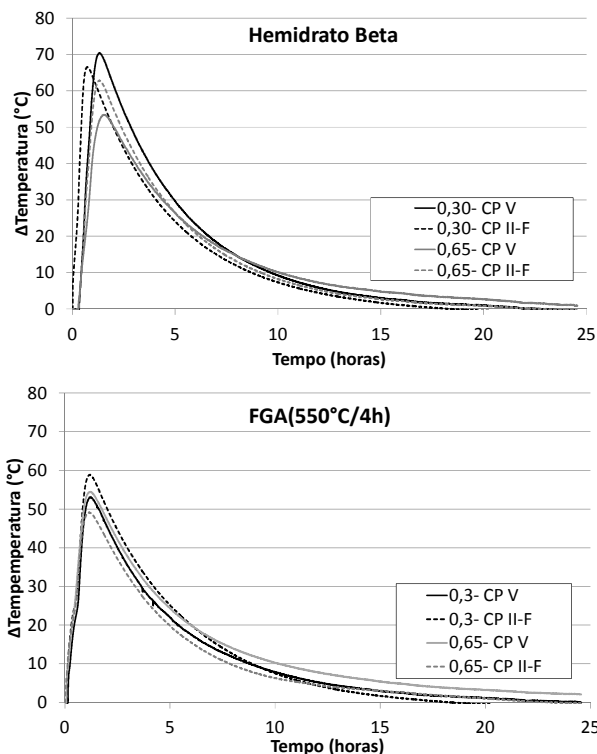
**Figura 131 - Calor gerado ( $Q_i$ ), Taxa de calor gerado ( $\Delta Q_i$ ) e Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) em pasta de cimento Aluminoso**

#### 4.5.5.2 Estudo do calor em pastas com predomínio de cimento Portland

A condução do estudo da cinética de hidratação em pastas ricas em cimento Portland com relação Sulfato de Cálcio/cimento Portland 0,30 e 0,65 promove a compreensão sobre o desenvolvimento do calor e sua influência na formação dos produtos hidratados que foram identificados por DRX e MEV e apresentados no item anterior. Os resultados apresentam ainda um comparativo da influência do tipo de cimento nas misturas.

Na Figura 132 constata-se que a variação de temperatura nas pastas produzidas com Hemidrato Beta é maior quando comparada àquela pasta com FGA(550°C/4h), independentemente da relação Sulfato de Cálcio/cimento Portland e do tipo de cimento. A  $\Delta T$  chegou a 69°C e 57°C, respectivamente, com Hemidrato Beta e com FGA(550°C/4h).

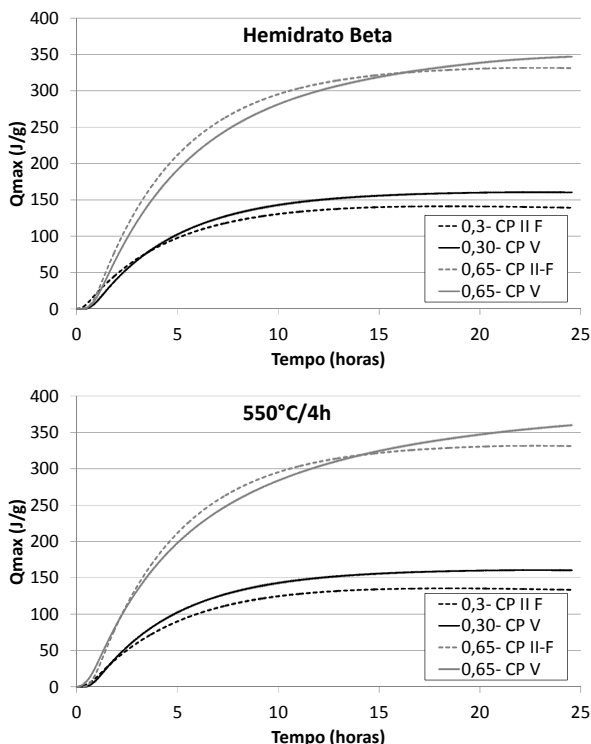
Nota-se que essa maior variação da temperatura se processa em torno de 1 hora. Como abordado anteriormente, em pasta pura de cimento Portland isso ocorre em 4 horas. Esse fato indica o curto período de pega em sistemas ternários de cimento Portland.



**Figura 132 - Variação de temperatura ( $\Delta T$ ) ao longo do tempo para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland: Hemidrato Beta e FGA(550°C/4h)**

Quanto ao calor total gerado ( $Q_{max}$ ), fica clara sua ligação com a relação Sulfato de Cálcio/cimento Portland, já que maiores relações Sulfato de cálcio/Cimento Portland apresentaram maior calor gerado até o final das 24 horas de ensaio (Figura 133). Respeitando o mesmo comportamento, o cimento CP V resultou em maior geração de calor.

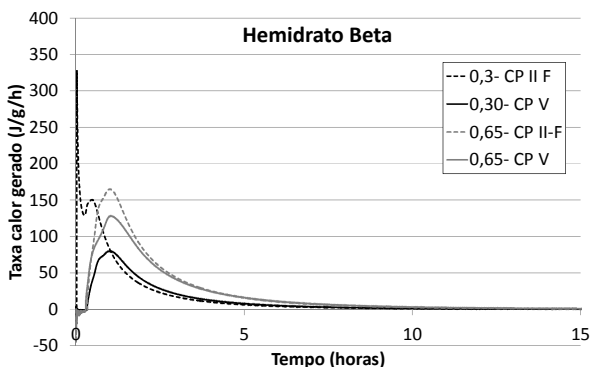
Pode-se dizer que as pastas que mostraram maior calor desenvolvido foram também àquelas que apresentaram fissuração na amostra endurecida, após 3 dias de cura, podendo-se então relacionar o desenvolvimento de calor à formação da etringita massiva. Maiores picos de calor ocorrem quando há intensa formação de etringita com início de pega do sistema aglomerante.



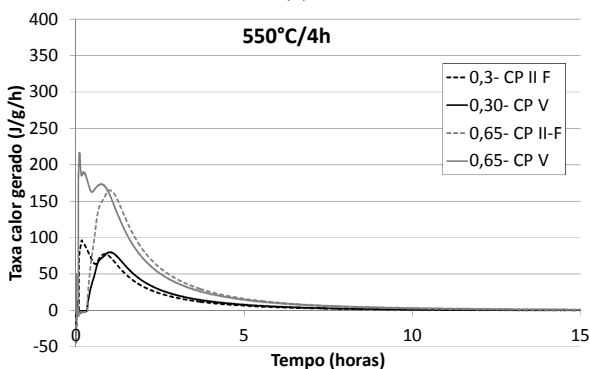
**Figura 133 – Calor total gerado (Qmax) ao longo do tempo para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland: Hemidrato Beta e FGA(550°C/4h)**

O primeiro pico das curvas da Figura 134 indica a rápida dissolução do sulfato de cálcio, (Hemidrato Beta, FGA e àquele presente no cimento) com liberação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nesta fase, ocorre também a reidratação do sulfato de cálcio hemidrato em dihidrato e a hidratação da fase aluminato do cimento Portland resultando no início da precipitação da etringita. Nota-se também a ausência do período de indução devido à rapidez com que a cinética de hidratação ocorre. Contudo, esse pico foi observado somente em três das oito pastas ensaiadas, não sendo possível relacionar o tipo de sulfato de cálcio presente na pasta nem mesmo o tipo de cimento Portland.





(a)



(b)

**Figura 134 – Taxa do calor gerado ao longo do tempo (J/g/h) para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland: Hemidrato Beta e FGA(550°C/4h)**

#### 4.6 DESENVOLVIMENTO DA HIDRATAÇÃO E SUA INFLUÊNCIA NO CALOR GERADO E NO TEMPO DE PEGA

A medida que o desenvolvimento da hidratação se processa reações exotérmicas ocorrem e a cinética de liberação de calor vai sendo alterada ao longo do tempo. Mudanças físicas e químicas ocorrem na pasta, dentre elas a pega e endurecimento com a formação dos produtos hidratados.

Assim sendo, neste tópico serão apresentados a variação de temperatura ( $\Delta T$ ), o calor total gerado ( $Q_{max}$ ) e a taxa de evolução do

calor ( $\Delta Q_i$ ) da pasta do sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio (etringítico) e da pasta do sistema ternário com predomínio de cimento Portland (CP V), CAH-CSH. Os materiais utilizados e suas respectivas quantidades estão listados na Tabela 54.

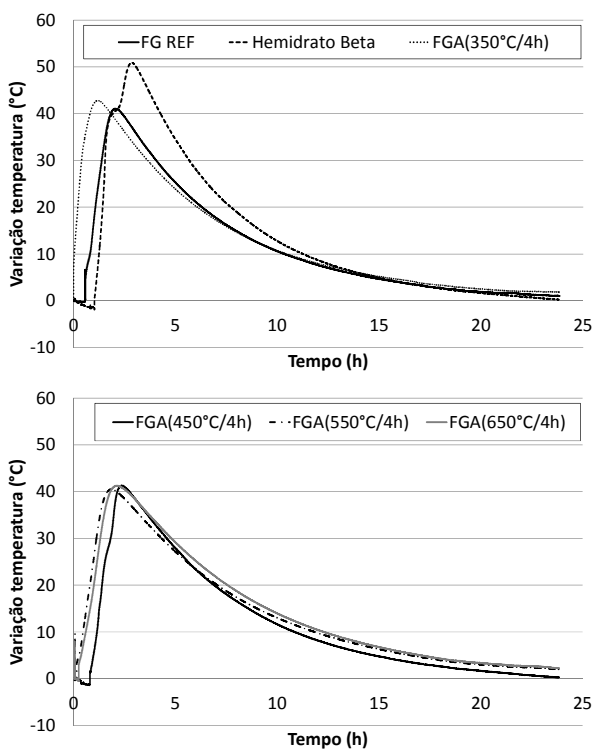
**Tabela 54 – Proporcionamento de materiais utilizados na produção das pastas para estudo do calor (g)**

Materiais	Predomínio sulfato de cálcio	Predomínio cimento Portland
Cimento Portland	75	290
Cimento Aluminoso	125	125
Sulfato de cálcio	300	85
a/a	0,5	0,5

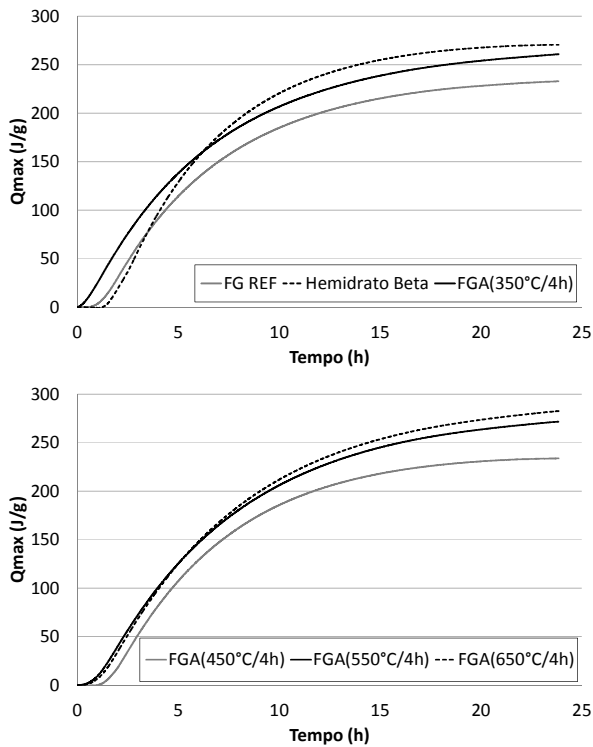
A variação de temperatura do sistema com predomínio de sulfato de cálcio é apresentada na Figura 135. Percebe-se claramente que as pastas com FGA em alta temperatura (450°, 550°C, 650°) mostram menor variação ao longo do tempo. A pasta com Hemidrato Beta apresenta a maior variação de temperatura, próxima a 50°C em 3 horas.

Sistemas ternários produzidos com Hemidrato  $\beta$  tem a maior ocorrência de etringita evidenciada no período de 3 horas (XU, WANG e ZHANG; 2012), podendo ser esse fato o resultado da máxima variação de calor constatada. O calor total gerado ( $Q_{max}$ ) foi próximo a 230 J/g para as pastas FG REF e FGA(450°C/4h) e em torno de 270 J/g para as demais (Figura 136).

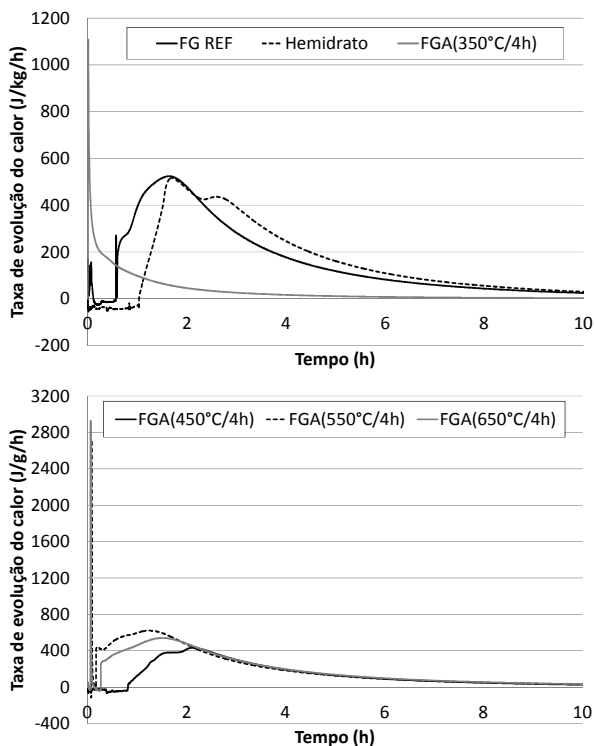
A taxa de liberação de calor em função do tempo nos sistemas etringíticos está plotada na Figura 137. Para as pastas FGA(450°C/4h) e FGA(650°C/4h) ocorreu um pico exotérmico logo no início do período, seguido de uma inflexão e posteriormente um segundo pico exotérmico com taxa máxima de liberação de calor próxima. Esse segundo pico também foi constatado nas demais pastas, com exceção somente da FGA(350°C/4h), sendo separados por apenas alguns minutos uns dos outros. A pasta FGA(350°C/4h) apresentou apenas um pico exotérmico seguido de inflexão.



**Figura 135 – Variação da temperatura ao longo do tempo dos sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio**



**Figura 136 – Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) ao longo do tempo para pastas do sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio**

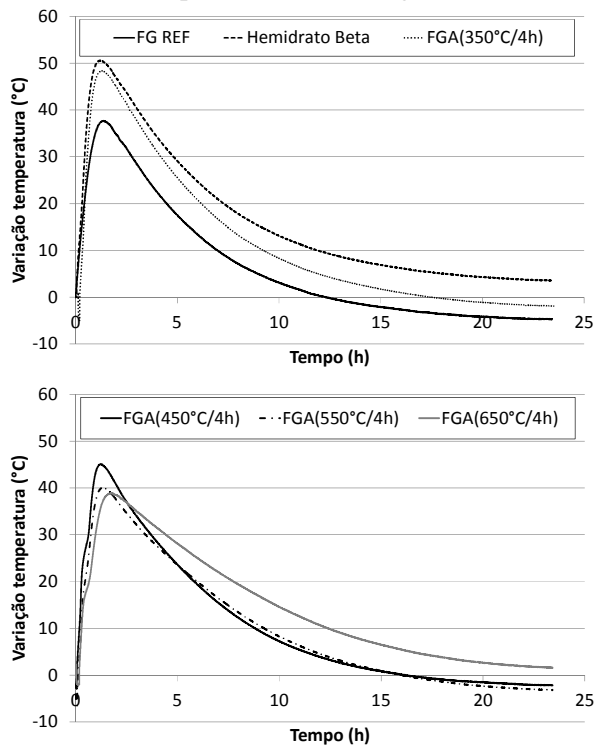


**Figura 137 - Taxa do calor gerado ao longo do tempo (J/g/h) para pastas do sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio**

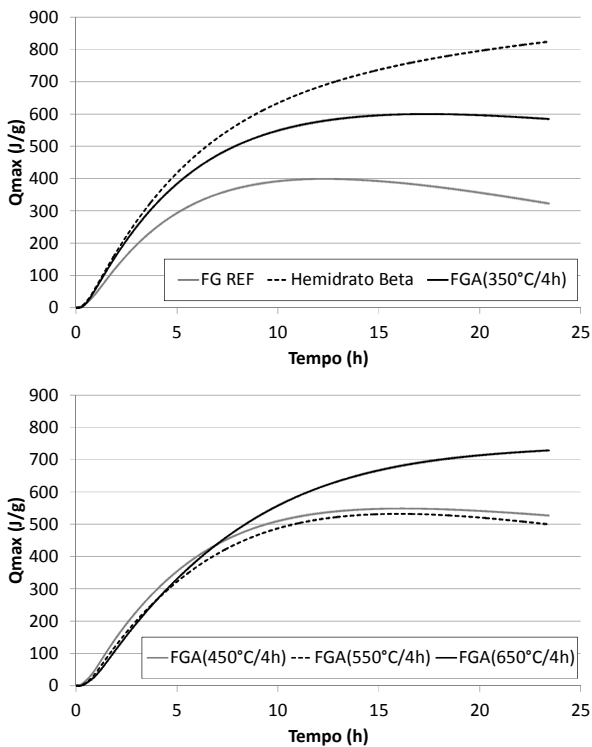
Na Figura 138 estão apresentadas as curvas de variação de temperatura das pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland. Com exceção da FG REF, nas pastas produzidas com FGA em alta temperatura (450°, 550°C, 650°) a variação foi inferior quando comparadas às pastas Hemidrato Beta e FGA(350°C/4h), estas que mostraram maiores temperaturas.

O calor total gerado (Figura 139) foi muito superior ao constatado para as pastas com predomínio de sulfato de cálcio visualizado anteriormente (Figura 136). A amostra com Hemidrato Beta gerou calor superior a 800 J/g, enquanto as pastas com FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h) demonstraram aproximadamente 500 J/g. A formação da etringita massiva pode ter contribuído para o calor gerado pela pasta com Hemidrato Beta. Para as outras pastas ocorre também formação deste hidrato entretanto os cristais possuem forma não massiva.

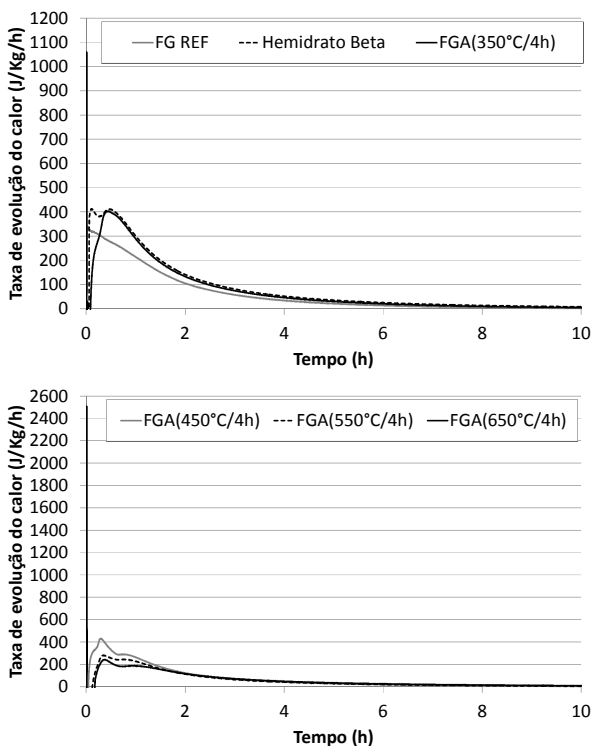
Maiores taxas de evolução do calor foram constatadas em período inferior a 1 hora, estando próximas a 400 J/Kg/h.



**Figura 138 - Variação da temperatura ao longo do tempo do sistema ternário com predomínio de cimento Portland**



**Figura 139 – Calor total gerado ( $Q_{max}$ ) ao longo do tempo para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland**



**Figura 140 - Taxa do calor gerado ao longo do tempo (J/g/h) para pastas do sistema ternário com predomínio de cimento Portland**

#### 4.6.1 Tempo de pega

O tempo de pega (NBR 9997) das pastas ternárias com sulfato de cálcio como aglomerante majoritário está apresentado na

Tabela 55. O tempo de início de pega é curto não superando 49 minutos, quando não se utiliza retardador. Onishi e Bier (2010) obtiveram resultados semelhantes em estudo com sistemas etringíticos. Esses resultados também estão de acordo aos valores obtidos de superfície específica dos sulfatos de cálcio, pois quanto maior a temperatura de calcinação maior a superfície específica, resultando em um endurecimento mais rápido.

Observa-se também que quanto maior a temperatura de calcinação da FGA utilizada na produção da pasta mais lentamente



ocorre seu fim de pega, obtendo-se desta forma maiores variações ( $\Delta$ tempo) entre o início e fim de pega. Isso é coerente pois a anidrita II, obtida a partir da calcinação em temperatura superior a 450°C, como apresentado anteriormente na caracterização do sulfato de cálcio e confirmado no ensaio de solubilidade, se hidrata mais lentamente em comparação aos demais sulfatos, resultando dessa forma em fim de pega mais prolongado.

É possível visualizar uma diferença sutil entre os tempos de pega das pastas produzidas com FGAs calcinadas durante 2 e 4 horas, sendo que menor período de calcinação tem tempo de fim de pega mais extenso.

**Tabela 55 – Tempo de pega das pastas ternárias com predomínio de sulfato de cálcio**

	Tempo de pega (hh:mm)		
	Início	Fim	$\Delta$ tempo
FG REF	00:43	01:15	00:32
Hemidrato $\beta$	00:32	00:59	00:27
350°/2h	00:40	01:19	00:39
450°/2h	00:35	01:02	00:27
550°/2h	00:45	01:39	00:54
650°/2h	00:46	01:41	00:55
350°/4h	00:49	01:13	00:24
450°/4h	00:30	00:56	00:26
550°/4h	00:42	01:35	00:53
650°/4h	00:41	01:31	00:50

Os tempos de pega para o sistema ternário CAH-CSH estão na Tabela 56. Os tempos de pega foram distintos dos sistemas etringíticos. A variação entre os períodos de início e fim de pega foi mais curta para o FG REF e Hemidrato Beta. Para as FGAs a maior e menor variação entre o início e fim de pega foi 64 e 54 minutos, respectivamente. O início de pega dá-se em 41 minutos para a pasta FGA(550°C/4h) e 55 minutos para a FGA(550°C/4h).

**Tabela 56 – Tempo de pega das pastas ternárias com predomínio de cimento Portland**

	Tempo de pega (hh:mm)		
	Início	Fim	$\Delta$ tempo
FG REF	1:18	02:03	00:45
Hemidrato $\beta$	1:15	02:19	00:54
350°/4h	00:55	01:55	00:60
450°/4h	00:52	01:46	00:54
550°/4h	00:41	01:40	00:59
650°/4h	00:45	01:49	00:64

O tempo de pega das pastas binárias tendo predomínio do aglomerante sulfato de cálcio está apresentado na Tabela 57. O tempo de início de pega é de no máximo 55 minutos. O fim de pega ocorre em tempo superior a 1 hora, sendo que quanto mais alta a temperatura de produção da FGA mais longo o tempo de fim de pega.

**Tabela 57 – Tempo de pega das pastas binárias com predomínio de sulfato de cálcio**

	Tempo de pega (hh:mm)		
	Início	Fim	$\Delta$ tempo
FG REF	00:55	01:55	01:00
Hemidrato $\beta$	00:52	01:39	00:47
350°/4h	00:55	01:23	00:28
450°/4h	00:41	01:26	00:45
550°/4h	00:49	01:56	01:07
650°/4h	00:52	01:51	00:59

## 4.7 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

### 4.7.1 Absorção de água por capilaridade

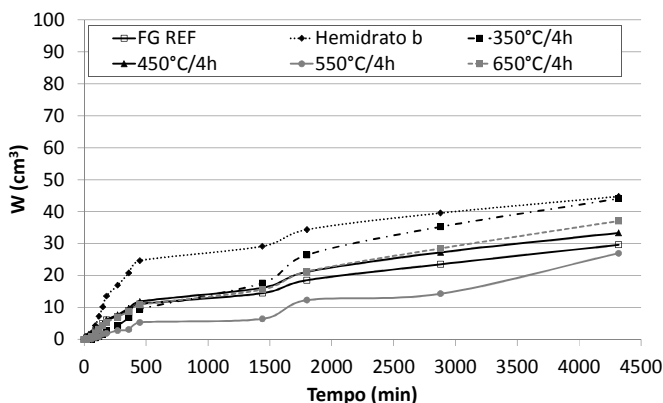
O transporte de líquidos, em particular a água, devido a tensão superficial atuando nos capilares é definida por absorção de água. A força que impulsiona a água na amostra resulta da diferença de pressão entre os dois lados do menisco formado pela água que está presente nos poros capilares. A entrada da água pode acarretar em um caminho

preferencial de agentes deletérios aos materiais, desempenhando um forte papel quanto à durabilidade.

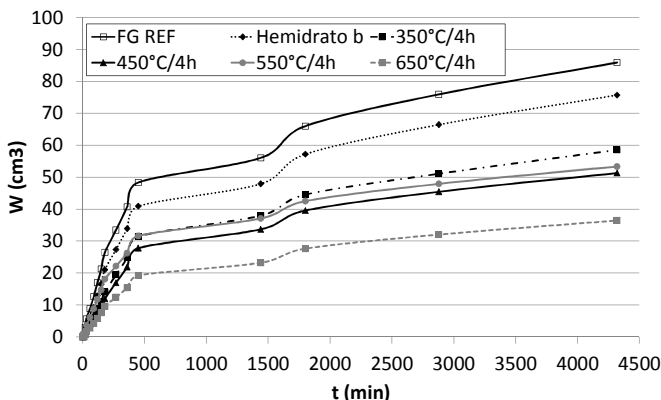
Assim sendo, realizou-se o ensaio de absorção de água por capilaridade nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários (predomínio de sulfato de cálcio e predomínio de cimento Portland) e binário (predomínio de sulfato de cálcio) para amostras cilíndricas (5x10 cm) com idades de 1 e 28 dias. A cura foi realizada ao ar sendo as amostras mantidas todo o período em sala climatizada. Os resultados que serão apresentados referem-se à média de duas amostras para cada idade.

O volume de água absorvido (W) em função do tempo para as argamassas ternárias com predomínio de sulfato de cálcio, com FGAs calcinadas por 4 horas, está apresentado na Figura 141 e na Figura 142, para as idades de 1 e 28 dias, respectivamente. Menor volume de água foi absorvido nas argamassas com 1 dia de idade. Este fato deve-se a um maior conteúdo de umidade presente nas argamassas em menores idades.

Constata-se também que a absorção de água é inversamente proporcional à temperatura de calcinação da FGA utilizada. Aos 28 dias, enquanto para a argamassa FGA(650°C/4h) o volume de água absorvido foi de aproximadamente 40 cm<sup>3</sup> a FGA(350°C/4h) absorveu 80 cm<sup>3</sup>.

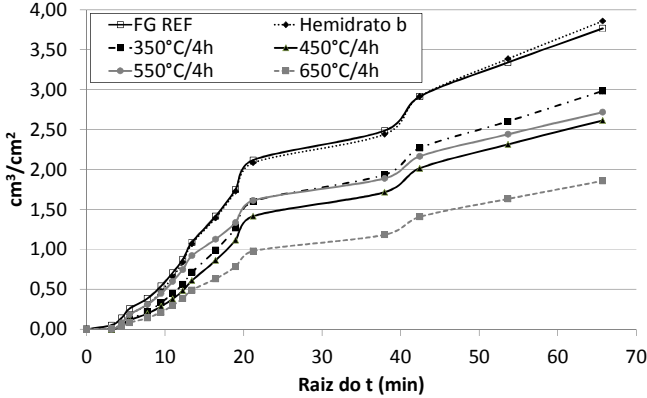


**Figura 141 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo. Idade de cura: 1 dia.**



**Figura 142 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo. Idade de cura: 28 dias.**

Por meio das curvas geradas na Figura 143 são calculados os valores de sorptividade, este que são determinados a partir da inclinação da reta formada pela relação entre o volume de líquido absorvido e a área da seção da amostra em função da raiz do tempo. Na Tabela 58 são apresentadas as equações das retas bem como a sorptividade dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio aos 28 dias. Maiores sorptividades indicam maiores taxas de absorção.



**Figura 143 - Volume de líquido absorvido por área da seção transversal em função da raiz do tempo. Idade de cura: 28 dias.**

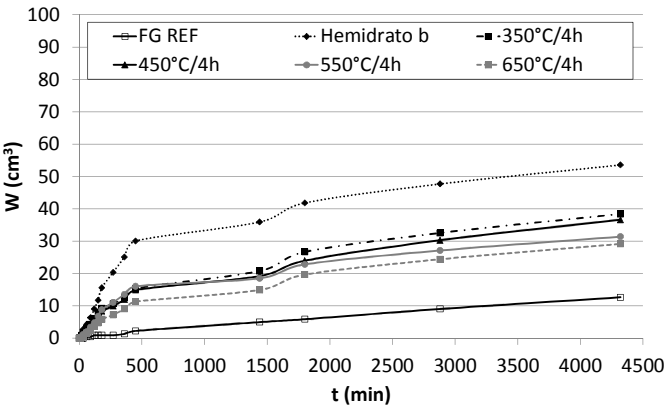
**Tabela 58 – Equações das retas para obtenção da sorptividade dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio**

Argamassa autonivelante	Equação da reta	R <sup>2</sup>	Sorptividade (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> x min <sup>1/2</sup> )x10 <sup>-2</sup>
FFG REF	0,0617x+0,1192	0,9445	6,17
Hemidrato b	0,0635x -0,0549	0,9479	6,35
FGA(350°C/4h)	0,0498x+0,0013	0,9532	4,98
FGA(450°C/4h)	0,0441x-0,0052	0,9526	4,41
FGA(550°C/4h)	0,0447x+0,1333	0,9256	4,47
FGA(650°C/4h)	0,0308x+0,0118	0,9558	3,08

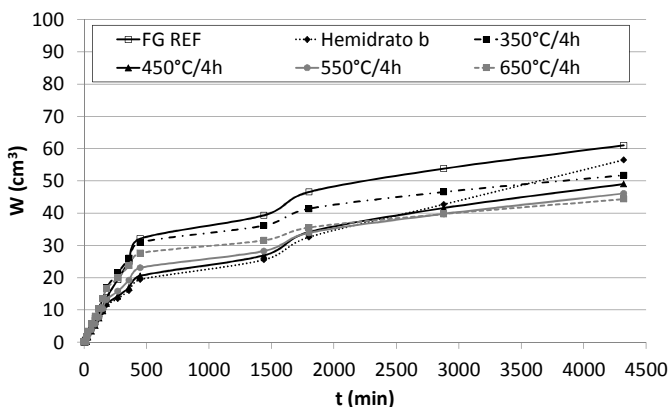
Está apresentado na Figura 144 e na Figura 145, o volume de água absorvido (W) em função do tempo para as argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland (CP V).

Como observado anteriormente para o sistema ternário etringítico, observa-se também um menor volume de água absorvido nas argamassas com 1 dia de idade em relação àquelas com 28 dias.

A absorção de água é inversamente proporcional à temperatura de calcinação da FGA utilizada na produção da argamassa autonivelante. Aos 28 dias (Figura 145), ocorreu uma absorção de um volume de água de aproximadamente 61, 52 e 44 cm<sup>3</sup> as argamassas FG REF, FGA(350°C/4h) e FGA(650°C/4h), respectivamente.

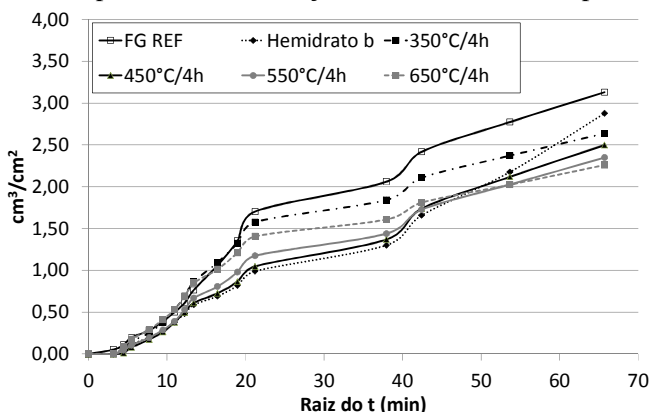


**Figura 144 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo. Idade de cura: 1 dia.**



**Figura 145 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo. Idade de cura: 28 dias.**

Os coeficientes de sorptividade foram obtidos a partir da inclinação das retas das curvas geradas na Figura 146. Na Tabela 59 são apresentadas as equações das retas e a sorptividade das argamassas autonivelantes do sistema ternário com predomínio de cimento Portland aos 28 dias. Maiores sorptividades indicam maiores taxas de absorção, desta forma, verifica-se que o comportamento manteve-se o mesmo, quanto maior a temperatura de calcinação da FGA menor a sorptividade.

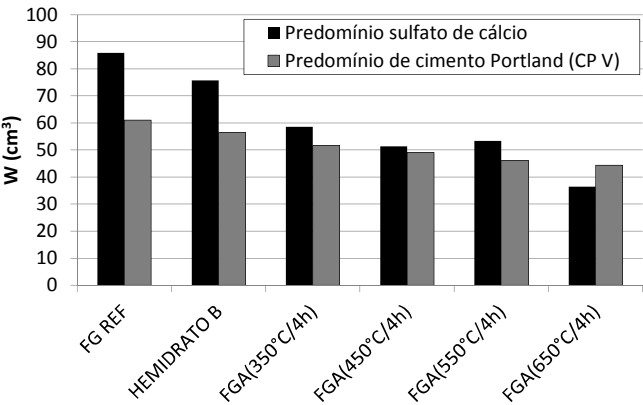


**Figura 146 - Volume de líquido absorvido por área da seção transversal em função da raiz do tempo. Idade de cura: 28 dias.**

**Tabela 59 – Equações das retas para obtenção da sorptividade das argamassas autonivelantes com predomínio de cimento Portland**

Argamassa autonivelante	Equação da reta	R <sup>2</sup>	Sorptividade (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> x min <sup>1/2</sup> )x10 <sup>-2</sup>
FFG REF	0,052x+0,0363	0,955	5,2
Hemidrato b	0,0428x -0,0774	0,9852	4,28
FGA(350°C/4h)	0,0439x+0,1057	0,9217	4,39
FGA(450°C/4h)	0,0402x-0,0383	0,9805	4,02
FGA(550°C/4h)	0,0381x+0,0242	0,9598	3,81
FGA(650°C/4h)	0,0367x+0,1562	0,9055	3,67

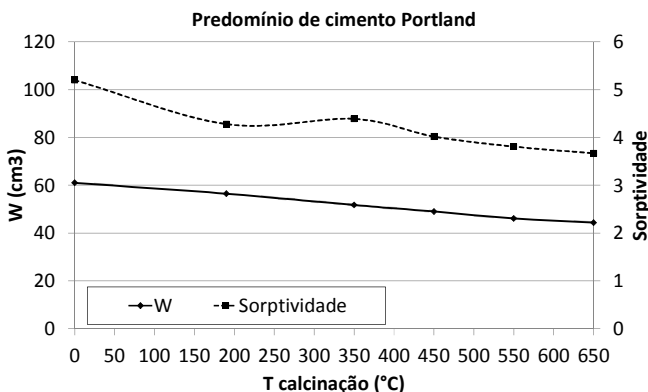
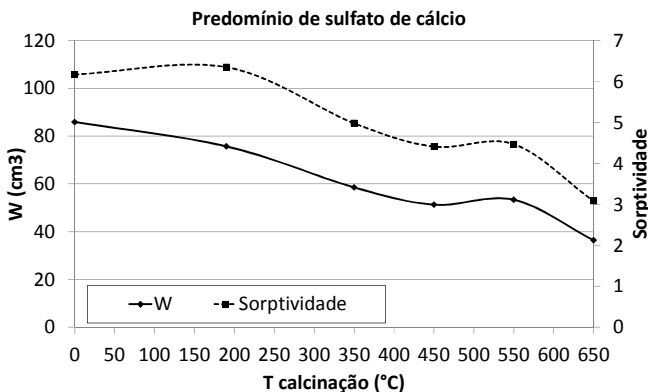
A influência do sistema de aglomerantes no total de líquido absorvido ao final de 4320 minutos de ensaio é apresentada na Figura 147. Constata-se que o sistema ternário com predomínio de cimento Portland absorve menor volume de água. Dentre todas, a amostra que absorveu menor volume de água foi a FGA(650°C/4h) com predomínio de sulfato de cálcio.



**Figura 147 – Influência do tipo de sistema aglomerante no volume de líquido absorvido durante 4320 minutos**

Na Figura 148 pode-se observar a influência da temperatura de calcinação do sulfato de cálcio com o total de líquido absorvido (W) e a sorptividade. A temperatura de calcinação com que o sulfato de cálcio é obtido tem influência tanto na sorptividade quanto no total de absorção, independente do tipo de sistema ternário. Quanto maior a temperatura de

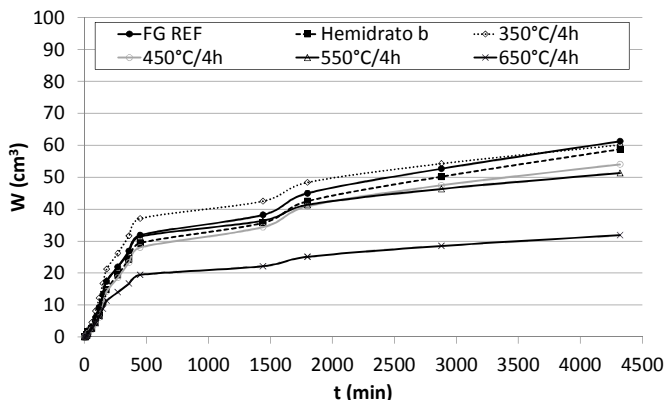
calcinação do sulfato de cálcio menor a sorptividade e menor a absorção, indicando também menores porosidades.



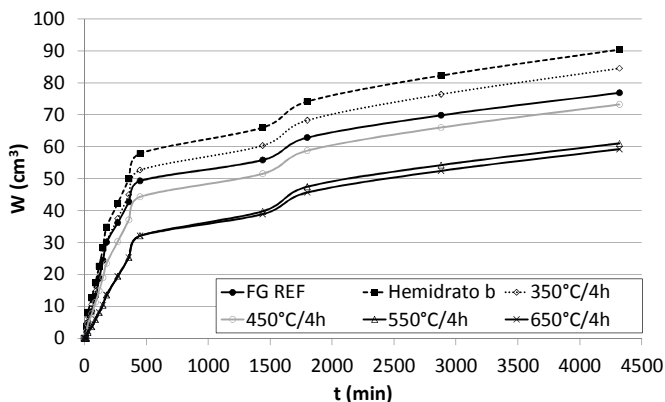
**Figura 148 – Influência da temperatura de calcinação no volume de água absorvido (W) e na sorptividade**

Nas argamassas autonivelantes binárias com predomínio de sulfato de cálcio o volume de água absorvido ( $V_w$ ) em função do tempo pode ser visualizado na Figura 149 e na Figura 150, com idades de 1 dia e 28 dias, respectivamente. A faixa de absorção está entre 30 a 60  $\text{cm}^3$  quando curadas por 1 dia e 60 a 85  $\text{cm}^3$  com idade de 28 dias. O menor volume absorvido aos 28 dias ocorre na argamassa autonivelante FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h).



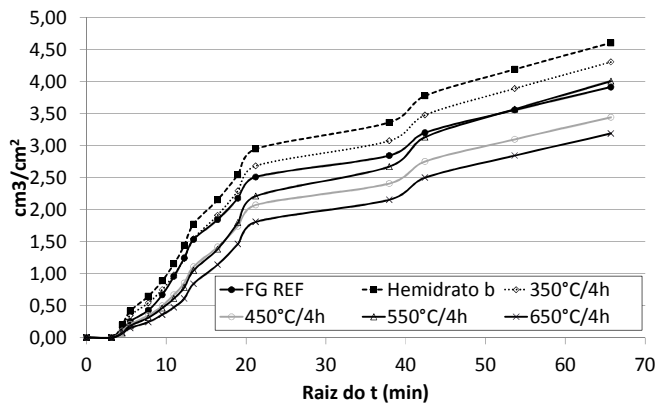


**Figura 149 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo na dosagem binária. Idade de cura: 1 dia.**



**Figura 150 - Volume de água absorvido por capilaridade em função do tempo na dosagem binária. Idade de cura: 28 dias.**

A sorptividade determinada nas amostras com idade de 28 dias estão na Figura 151. As equações das retas e a sorptividade das argamassas autonivelantes binárias são mostradas na Tabela 60. Menores sorptividades indicam menores taxas de absorção, representadas pelas amostras FGA(450°C/4h) e FGA(650°C/4h).

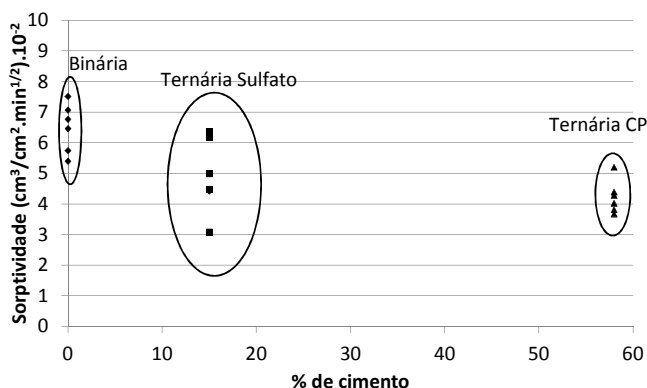


**Figura 151 - Volume de líquido absorvido por área da seção transversal em função da raiz do tempo na dosagem binária. Idade de cura: 28 dias.**

**Tabela 60 – Equações das retas para obtenção da sorptividade das argamassas autonivelantes binárias**

Argamassa autonivelante	Equação da reta	R <sup>2</sup>	Sorptividade (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> x min <sup>1/2</sup> )x10 <sup>-2</sup>
FFG REF	0,0646x+0,2712	0,8897	6,46
Hemidrato β	0,0751x +0,3618	0,8973	7,51
FGA(350°C/4h)	0,0706x+0,271	0,9093	7,06
FGA(450°C/4h)	0,0574x+0,1341	0,9222	5,74
FGA(550°C/4h)	0,0676x+0,0224	0,9466	6,76
FGA(650°C/4h)	0,0539x+0,0241	0,9407	5,39

O cimento Portland tem influência na sorptividade pois quanto maior o seu percentual no sistema aglomerante menor a sorptividade obtida, consequentemente menor a absorção, segundo a Figura 152.



**Figura 152 – Relação entre o percentual de cimento Portland no sistema aglomerante e a sorptividade**

#### **4.7.2 Influência do teor de umidade nas argamassas autonivelantes ternárias e binárias**

A predição do comportamento hídrico de materiais cimentícios no estado endurecido é dado mediante o estudo das isotermas de adsorção do vapor de água.

As isotermas de adsorção permitem obter informações sobre a estrutura porosa do material, mostrando a variação do conteúdo de umidade quando este é exposto a um ambiente em que a umidade relativa (UR) é variável. De forma generalizada, as isotermas de adsorção são influenciadas por qualquer parâmetro que possa alterar a estrutura porosa e a distribuição dos tamanhos de poros das amostras, tais como a relação água/aglomerante, o tipo de aglomerante, tempo, temperatura, dentre outros.

Quando um meio poroso está inserido em uma determinada umidade relativa, em seus poros, ao longo do tempo, ocorre a adsorção de vapor de água, pois a amostra porosa tenta estabelecer o equilíbrio com o meio. Nas amostras estudadas, a variação de umidade ocorrida ao longo do tempo, em cada UR específica, é dada pelo conteúdo de umidade mássico (W), sendo:

$$W = \frac{m_{ti} - m_i}{m_i} * 100 \quad \text{Equação 4.3.}$$

Onde:

$W$  = conteúdo de umidade mássico em percentual (%)

$m_{ti}$  = massa da amostra no tempo (i), em gramas;

$m_i$  = massa inicial da amostra no tempo 0, em gramas.

O equilíbrio com o meio em determinada umidade relativa (UR) é reconhecido pela estabilização do  $W$ , quando ele não é mais variável ao longo do tempo.

A predição das isotermas de adsorção é dada pelo modelo de GAB conforme equação abaixo (SANTOS, 2006):

$$W = \frac{h}{A \cdot b^2 + B \cdot h + C} \quad \text{Equação 4.4.}$$

Sendo  $h$  a umidade em %;  $A$ ,  $B$  e  $C$  os coeficientes obtidos a partir da equação da reta polinomial que relaciona  $h/W$  versus umidade (%).

Com os coeficientes em mãos pode-se estimar o  $W$  para qualquer umidade.

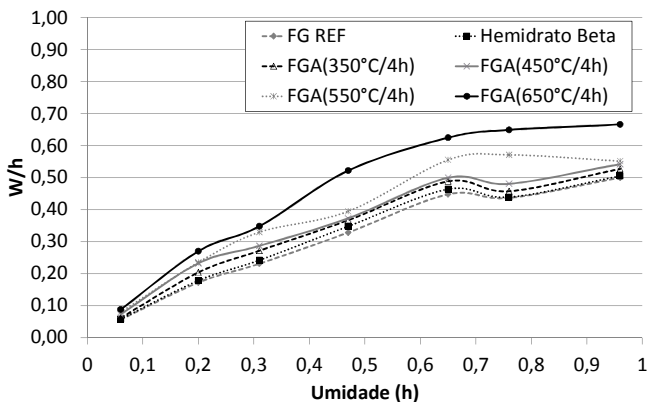
Desta forma, o presente tópico mostra os resultados da influência da UR nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários e binário.

#### 4.7.2.1 Argamassas autonivelantes dos sistemas ternários

Na Tabela 61 é apresentado o conteúdo de umidade mássico total, ao final do ensaio, em função da umidade relativa das argamassas autonivelantes do sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio. A partir desses dados experimentais foram obtidos os coeficientes  $A$ ,  $B$  e  $C$  da quadrática que ajusta estes dados ao modelo GAB, bem como os valores do coeficiente de correlação, Figura 153. Verifica-se que os coeficientes de correlação obtidos variam de 0,9833 a 0,9961, ajustando-se bem ao modelo GAB.

**Tabela 61 – Conteúdo de umidade mássico em função da umidade relativa. Sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio**

Umidade (h)	0,06	0,2	0,31	0,47	0,65	0,76	0,96
UR (%)	6	20	31	47	65	76	96
FG REF	1,06	1,16	1,34	1,43	1,45	1,74	1,92
Hemidrato Beta	1,03	1,12	1,28	1,35	1,4	1,73	1,9
FGA(350°C/4h)	0,97	0,98	1,14	1,28	1,33	1,66	1,82
FGA(450°C/4h)	0,82	0,86	1,08	1,26	1,3	1,58	1,77
FGA(550°C/4h)	0,75	0,85	0,94	1,19	1,17	1,33	1,74
FGA(650°C/4h)	0,68	0,74	0,89	0,9	1,04	1,17	1,44



<b>FG REF</b> $y = -0,395x^2 + 0,8959x + 0,0029$ $R^2 = 0,9908$	<b>FGA(450°C/4h)</b> $y = -0,4986x^2 + 1,0097x + 0,0263$ $R^2 = 0,9854$
<b>Hemidrato Beta</b> $y = -0,4576x^2 + 0,961x + 0,005$ $R^2 = 0,9879$	<b>FGA(550°C/4h)</b> $y = -0,6981x^2 + 1,2542x + 0,005$ $R^2 = 0,9833$
<b>FGA(350°C/4h)</b> $y = -0,5107x^2 + 1,0228x + 0,0081$ $R^2 = 0,9861$	<b>FGA(650°C/4h)</b> $y = -0,8007x^2 + 1,4674x + 0,0009$ $R^2 = 0,9961$

**Figura 153 - Curva para determinação dos coeficientes A, B e C do modelo GAB. Sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio.**

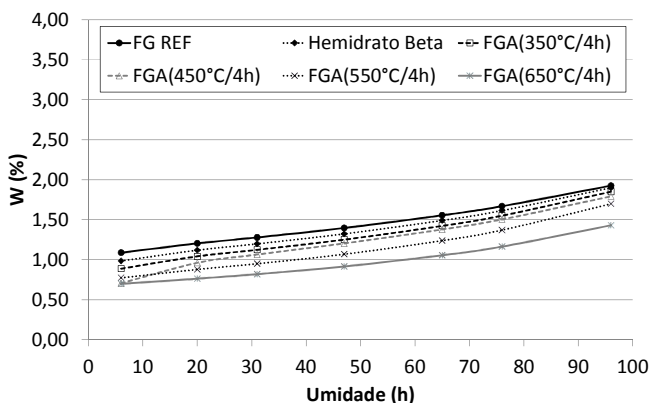
Uma síntese dos coeficientes A, B e C é mostrada na Tabela 62.

**Tabela 62 – Síntese dos coeficientes A, B e C obtidos**

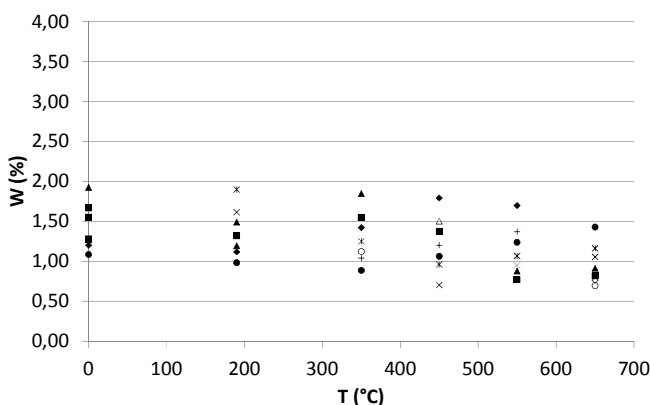
Coeficiente	FG REF	Hemidrato Beta	FGA (350°C/4h)
A	-0,395	-0,4576	-0,5107
B	0,8959	0,961	1,0228
C	0,0029	0,005	0,0081
Coeficiente	FGA (450°C/4h)	FGA (550°C/4h)	FGA (650°C/4h)
A	-0,4986	-0,6981	-0,8007
B	1,0097	1,2542	1,4674
C	0,0263	0,005	0,0009

Pode-se observar que maiores teores de umidade resultaram em maior adsorção de vapor de água nos poros (Figura 154), já que este vapor apresenta maior disponibilidade em maiores umidades. Esse comportamento corrobora ao estudo de Ahs (2008). A curva ascendente, ao longo de umidades relativas crescentes, é provavelmente devido à transição gradual da adsorção ocorrida nas paredes dos poros até a condensação capilar nos poros.

A umidade se acumula adsorvida nas paredes dos poros ficando disponível após a secagem (AHS, 2008). A partir desta afirmação, pode-se presumir que quando o material está inserido em ambiente com alta umidade relativa e passa pelo processo de secagem, com umidades relativas menores, pode ocorrer retração devida evaporação da água presente nos poros. Como, de forma geral, quanto maior a temperatura de calcinação do sulfato de cálcio utilizado na produção da argamassa autonivelante menor a adsorção do vapor de água, como é apresentado na Figura 155, pode-se dizer que menor também será a retração devida à perda dessa água.



**Figura 154- Ajuste dos dados experimentais ao modelo de GAB para as argamassas autonivelantes com predominio de Sulfato de cálcio**



**Figura 155 – Influência do tipo de sulfato de cálcio no conteúdo de umidade adsorvido**

O conteúdo de umidade mássico total, obtido ao final do ensaio em função da umidade relativa das argamassas autonivelantes do sistema ternário com predominio de cimento Portland encontra-se na Tabela 63. A partir desses dados experimentais foram obtidos os coeficientes A, B e C da quadrática que ajusta estes dados ao modelo GAB, e também os valores do coeficiente de correlação, conforme apresentado na Figura 156. Verifica-se que os coeficientes de correlação

obtidos variam de 0,9733 a 0,8023. Em comparação ao resultados do sistema ternário com predomínio de Sulfato de Cálcio apresentado precedentemente, a correlação obtida mostrou-se pior.

**Tabela 63 - Conteúdo de umidade mássico em função da umidade relativa. Sistema ternário com predomínio de cimento Portland**

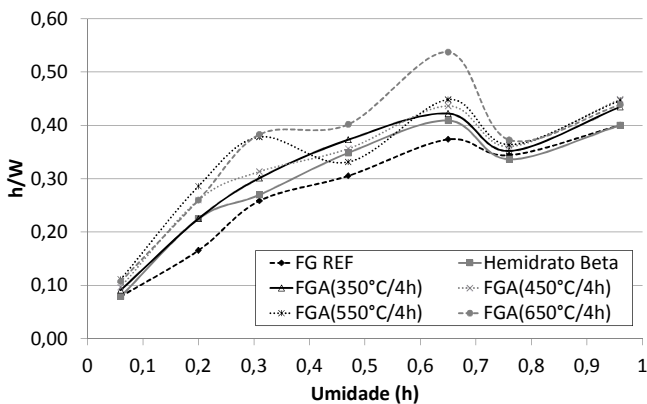
Umidade (h)	0,06	0,2	0,31	0,47	0,65	0,76	0,96
UR (%)	6	20	31	47	65	76	96
FG REF	0,76	1,21	1,2	1,54	1,74	2,21	2,4
Hemidrato Beta	0,76	0,89	1,15	1,35	1,59	2,26	2,4
FGA(350°C/4h)	0,66	0,89	1,03	1,26	1,54	2,16	2,21
FGA(450°C/4h)	0,62	0,77	0,99	1,32	1,49	2,11	2,14
FGA(550°C/4h)	0,54	0,7	0,82	1,42	1,45	2,09	2,15
FGA(650°C/4h)	0,56	0,77	0,81	1,17	1,21	2,04	2,19

Uma síntese dos coeficientes A, B e C é mostrada na Tabela 64.

**Tabela 64 – Síntese dos coeficientes A, B e C obtidos**

Coeficiente	FG REF	Hemidrato Beta	FGA (350°C/4h)
A	-0,4248	-0,5772	-0,5705
B	0,7705	0,8987	0,9105
C	0,0382	0,0456	0,0564
Coeficiente	FGA (450°C/4h)	FGA (550°C/4h)	FGA (650°C/4h)
A	-0,5182	-0,5316	-0,8762
B	0,8525	0,8295	1,2106
C	0,078	0,107	0,053

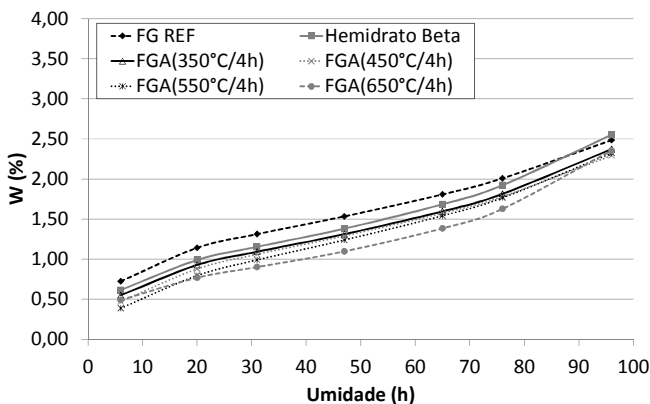




<b>FG REF</b> $y = -0,4248x^2 + 0,7705x + 0,0382$ $R^2 = 0,9733$	<b>FGA(450°C/4h)</b> $y = -0,5182x^2 + 0,8525x + 0,078$ $R^2 = 0,9042$
<b>Hemidrato Beta</b> $y = -0,5772x^2 + 0,8987x + 0,0456$ $R^2 = 0,9324$	<b>FGA(550°C/4h)</b> $y = -0,5316x^2 + 0,8295x + 0,10$ $R^2 = 0,8023$
<b>FGA(350°C/4h)</b> $y = -0,5705x^2 + 0,9105x + 0,0564$ $R^2 = 0,9268$	<b>FGA(650°C/4h)</b> $y = -0,8762x^2 + 1,2106x + 0,053$ $R^2 = 0,852$

**Figura 156 - Curva para determinação dos coeficientes A, B e C do modelo GAB. Sistema ternário com predomínio de cimento Portland.**

O conteúdo de umidade mássico em função da umidade relativa pode ser visualizado na Figura 157. O aumento da umidade relativa acarreta em maior conteúdo de vapor de água adsorvida. Quando a argamassa autonivelante é produzida com FGAs calcinadas em alta temperatura observa-se um menor conteúdo de umidade.



**Figura 157 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de GAB para as argamassas autonivelantes com predominio de cimento Portland.**

4.7.2.2 Argamassas autonivelantes do sistema binário

O conteúdo de umidade mássico total em função da umidade relativa das argamassas autonivelantes do sistema binário com predominio de Sulfato de Cálcio é apresentado na Tabela 65.

A partir desses dados experimentais foram obtidos os coeficientes A, B e C da quadrática que ajusta estes dados ao modelo GAB, bem como os valores do coeficiente de correlação, conforme apresentado Figura 158. Verifica-se que os coeficientes de correlação obtidos variam de 0,9962 a 0,9868.

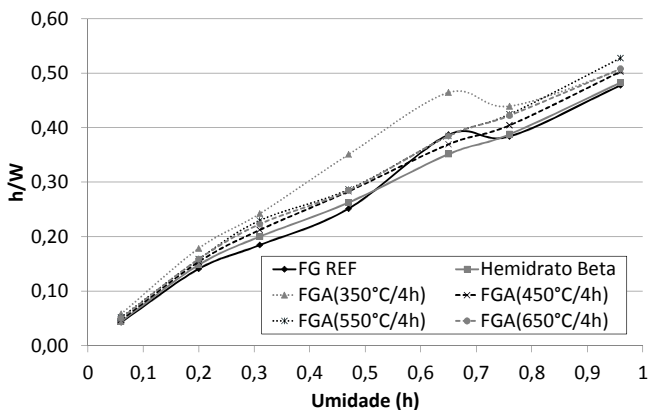
**Tabela 65 - Conteúdo de umidade mássico em função da umidade relativa. Sistema binário com predomínio de Sulfato de Cálcio**

Umidade (h)	0,06	0,2	0,31	0,47	0,65	0,76	0,96
UR (%)	6	20	31	47	65	76	96
FG REF	1,4	1,42	1,68	1,87	1,68	1,98	2,01
Hemidrato Beta	1,35	1,35	1,55	1,79	1,85	1,96	1,99
FGA(350°C/4h)	1,03	1,12	1,28	1,34	1,4	1,73	1,9
FGA(450°C/4h)	1,27	1,3	1,46	1,66	1,76	1,88	1,91
FGA(550°C/4h)	1,16	1,26	1,35	1,64	1,69	1,79	1,82
FGA(650°C/4h)	1,2	1,26	1,39	1,65	1,69	1,8	1,89

Os coeficientes A, B e C obtidos são mostrados na Tabela 66.

**Tabela 66 – Síntese dos coeficientes A, B e C obtidos**

Coeficiente	FG REF	Hemidrato Beta	FGA (350°C/4h)
A	-0,1438	-0,1116	-0,4632
B	0,625	0,5793	0,9665
C	0,0093	0,0223	$-3 \times 10^{-5}$
Coeficiente	FGA (450°C/4h)	FGA (550°C/4h)	FGA (650°C/4h)
A	-0,1446	-0,1275	-0,1743
B	0,6313	0,6356	0,6701
C	0,0214	0,0267	0,0206



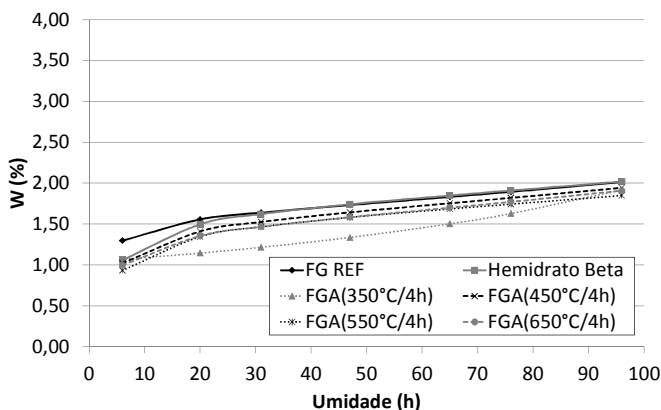
<b>FG REF</b> $y = -0,1438x^2 + 0,625x + 0,0093$ $R^2 = 0,9868$ <b>Hemidrato Beta</b> $y = -0,1116x^2 + 0,5793x + 0,0223$ $R^2 = 0,9953$ <b>FGA(350°C/4h)</b> $y = -0,4632x^2 + 0,9665x - 3.10^{-5}$ $R^2 = 0,988$	<b>FGA(450°C/4h)</b> $y = -0,1446x^2 + 0,6313x + 0,0214$ $R^2 = 0,9958$ <b>FGA(550°C/4h)</b> $y = -0,1275x^2 + 0,6356x + 0,0267$ $R^2 = 0,9944$ <b>FGA(650°C/4h)</b> $y = -0,1743x^2 + 0,6701x + 0,0206$ $R^2 = 0,9962$
--	---

**Figura 158 - Curva para determinação dos coeficientes A, B e C do modelo GAB. Sistema binário com predomínio de Sulfato de Cálcio.**

A Figura 159 relaciona o conteúdo de umidade mássico com a umidade relativa (UR). Pode-se perceber que com o aumento da umidade relativa ocorre maior conteúdo de vapor de água adsorvida. Em baixas umidades relativas os poros estão parcialmente repletos de vapor de água e à medida que a UR aumenta a adsorção é maior, completando o preenchimento dos poros.

O conteúdo de umidade mássico (W) para o sistema binário foi muito semelhante, independentemente do tipo de sulfato de cálcio utilizado na produção da argamassa.

Apesar do sistema binário ter apresentado o pior desempenho de degradação em água, mostrou menor W ao longo do tempo.

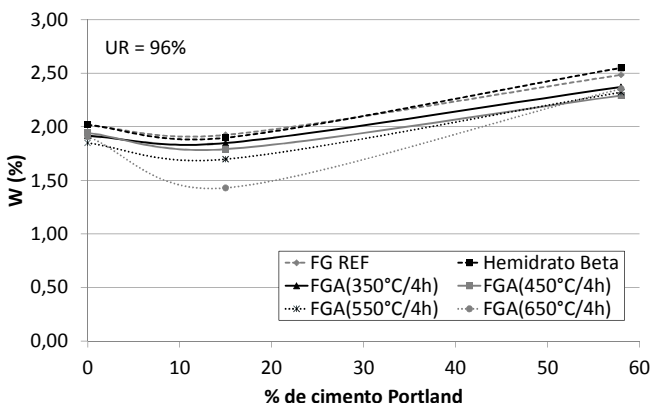


**Figura 159 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo de GAB para as argamassas autonivelantes binárias com predomínio de Sulfato de Cálcio**

#### 4.7.2.3 Influência do teor de cimento Portland nos sistemas aglomerantes

Como apresentado no item 4.2 a composição dos sistemas ternários e binários varia em relação ao percentual de cimento Portland na mistura. Sendo que este percentual é de 0%, 15% e 58%, respectivamente, para os sistemas binário com predomínio de sulfato de cálcio, ternário com predomínio de sulfato de cálcio e ternário com predomínio de cimento Portland. Desta forma, a Figura 160 relaciona o teor de cimento Portland na mistura e sua influência no conteúdo de umidade mássico ( $W$ ) na umidade relativa de 96%. Nota-se que os sistemas aglomerantes com maior percentual de cimento Portland apresentaram maior adsorção de vapor de água.

A adsorção de água está relacionada com o tamanho de poro. Pode-se presumir que ocorre uma maior quantidade de poros de menor diâmetro quando há maior teor de cimento Portland, assim sendo, o  $W$  é maior pois a adsorção se dá em inúmeros poros de pequeno diâmetro. Quando o teor de cimento Portland é zero o  $W$  é menor, resultado de poucos poros contudo de maior diâmetro.



**Figura 160 – Influência do percentual de cimento Portland no conteúdo de umidade mássico (W)**

#### 4.8 ESTABILIDADE DIMENSIONAL DOS SISTEMAS AUTONIVELANTES

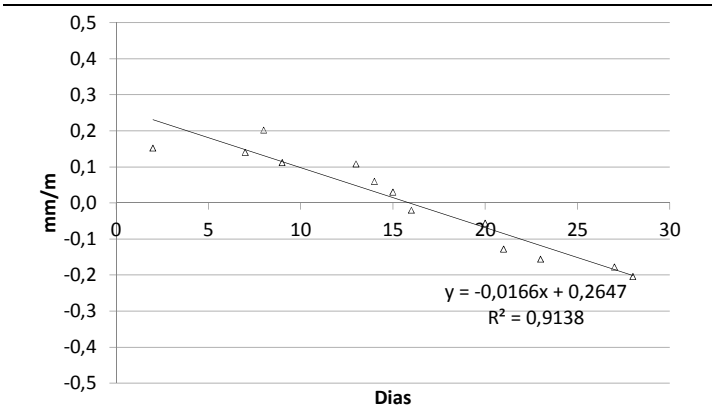
##### 4.8.1 Retração avaliada com relógio comparador conforme NBR 15261 (2005)

Do ensaio executado segundo a NBR 15261 (2005) verificou-se nas argamassas autonivelantes ternárias a expansão ou retração ocorrida. Os resultados são oriundos da média de três corpos de prova. Considera-se valores positivos expansão e valores negativos retração.

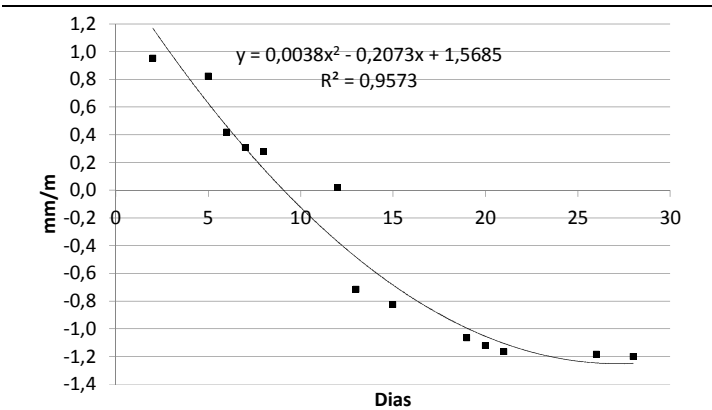
A partir da Figura 161 até a Figura 166 constam os resultados obtidos para os sistemas ternários de sulfato de cálcio. Com base nos pontos médios obtidos do ensaio foram adicionadas linhas de tendência gerando a equação da curva e também o  $R^2$ . Com as equações pode-se calcular o valor de retração/expansão qualquer que seja a idade de interesse.

**Na**

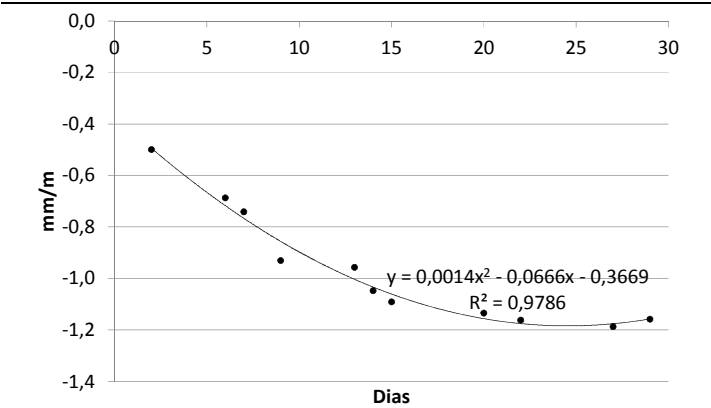
Tabela 67Tabela 67 são apresentados os valores obtidos para as idades de 1, 7 e 28 dias calculados a partir das equações.



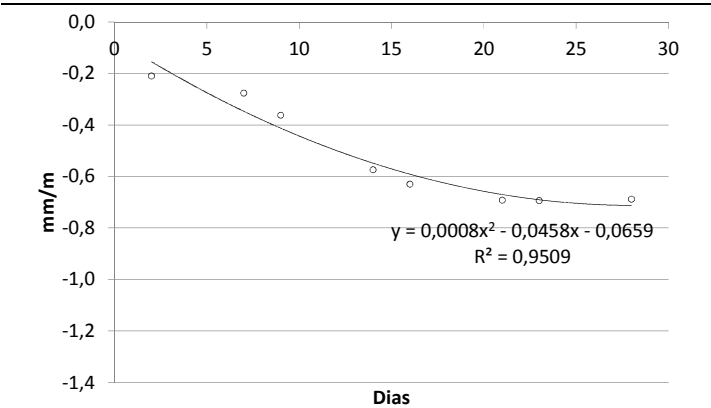
**Figura 161 – Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: FG REF**



**Figura 162 – Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: Hemidrato Beta**

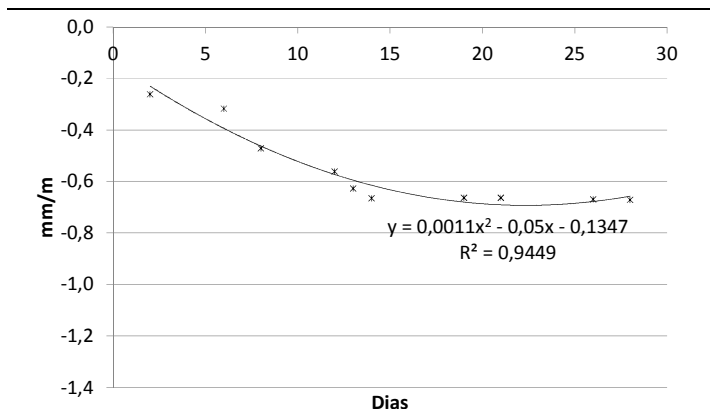


**Figura 163 – Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(350°C/4h)**

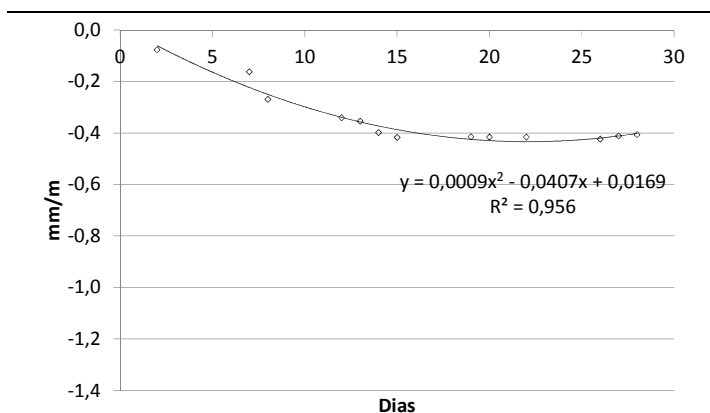


**Figura 164 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(450°C/4h)**





**Figura 165 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predominio de sulfato de cálcio: FGA(550°C/4h)**



**Figura 166 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predominio de sulfato de cálcio: FGA(650°C/4h)**

**Tabela 67 – Retração sistema ternário à base de sulfato de cálcio (mm/m)**

Idade/Amostra	FG REF	Hemidrato B	FGA (350°C/4h)
1 dia	0,2813	1,3651	-0,4324
7 dias	0,1485	1,5475	-0,7645
28 dias	-0,2001	-1,2567	-1,1341
Idade/Amostra	FGA (450°C/4h)	FGA (550°C/4h)	FGA (650°C/4h)
1 dia	-0,1109	-0,1836	-0,0229
7 dias	-0,3473	-0,4308	-0,2239
28 dias	-0,7211	-0,6723	-0,4171

Ocorreu somente retração nas argamassas autonivelantes FGA(350°C/4h), FGA(450°C/4h); FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h). Menores valores de retração ocorreram argamassas produzidas com FGAs obtidas em temperaturas mais altas de calcinação. A retração identificada na FGA(650°C/4h) e FGA(550°C/4h) mostra valores próximos a 0,42 e 0,67 mm/m, respectivamente.

Ocorreu expansão de até 1,54 mm/m até os 7 dias, na argamassa autonivelante ternária à base de Hemidrato  $\beta$ , apesar de não ter sido observado na amostra nenhum tipo de fissura. Os resultados estão de acordo aos mostrados por Evju e Hansen (2005) e Onishi e Bier (2010) que também identificaram expansão em amostras com Hemidrato Beta e somente retração em sistemas com anidrita.

As observações também corroboram com a ATD-TG e DRX, apresentadas na caracterização dos sulfatos de cálcio, que mostram que para a obtenção de uma anidrita II, que é pouco expansiva, necessita-se alta temperatura de calcinação.

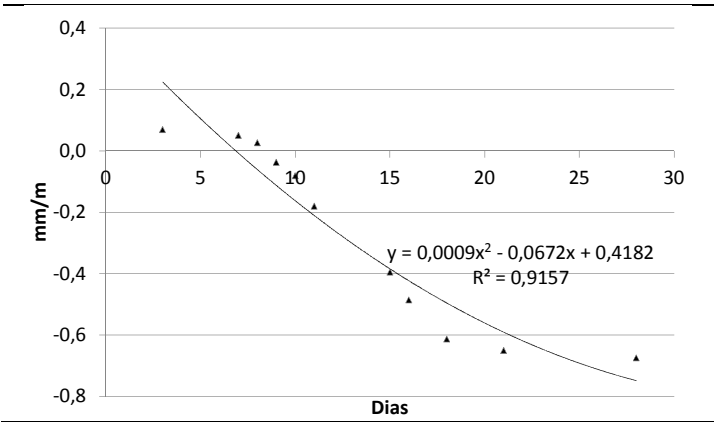
Os sistemas etringíticos são também chamados de compensadores de retração já que produzem hidratos volumes e que absorvem água como a etringita. A formação de etringita minimiza a retração. O comportamento de retraindo ou expandir está ligado à morfologia dos hidratos e esta está diretamente relacionada ao tipo de sulfato de cálcio utilizado na mistura.

Da Figura 167 até a Figura 172 tem-se os resultados para os sistemas ternários de cimento Portland. Por meio das equações foram calculados os valores de retração/expansão nas idades de 1, 7 e 28 dias. Na Tabela 68 são apresentados os valores calculados a partir das equações.

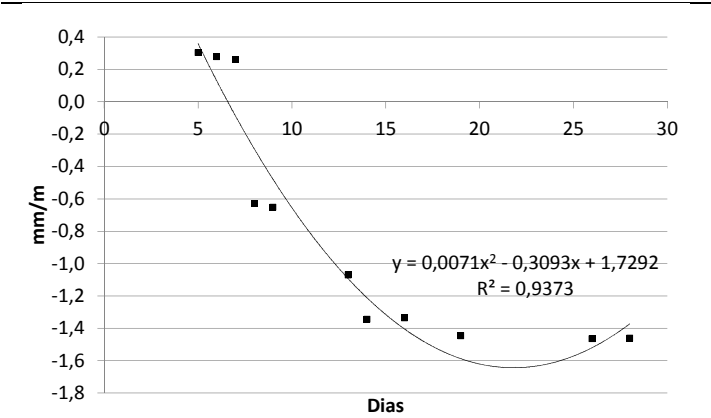
As amostras apresentaram expansão na idade de 1 dia, com exceção da FGA(350°C/4h). Ainda aos 7 dias as amostras FG REF e Hemidrato Beta mostraram expansão, sendo que as demais retraíram. Em geral, os valores de retração autóloga aos 28 dias foram muito próximos dos obtidos nos sistemas ternários com predomínio de sulfato.

**Tabela 68 – Retração do sistema ternário à base de cimento Portland (mm/m)**

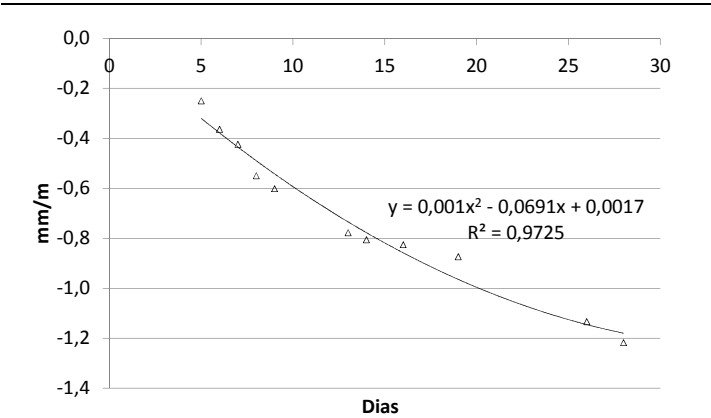
Idade/Amostra	FG REF	Hemidrato B	FGA (350°C/4h)
1 dia	0,3519	1,427	-0,066
7 dias	-0,0081	-0,088	-0,065
28 dias	-0,7662	-1,3648	-0,4262
Idade/Amostra	FGA (450°C/4h)	FGA (550°C/4h)	FGA (650°C/4h)
1 dia	0,023	0,2823	0,1727
7 dias	-0,1798	-0,2774	-0,094
28 dias	-0,7874	-0,6519	-0,4262



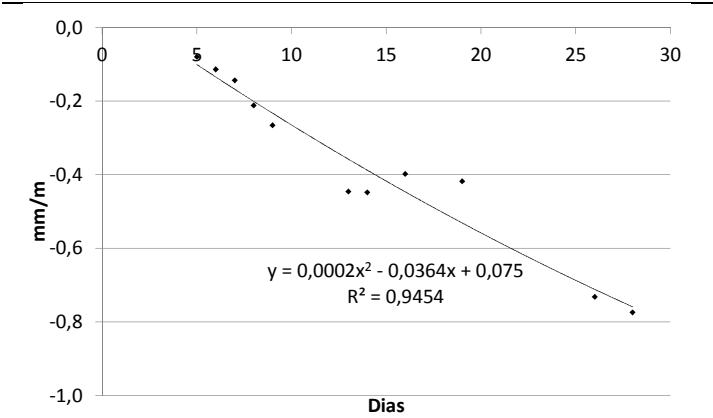
**Figura 167 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FG REF**



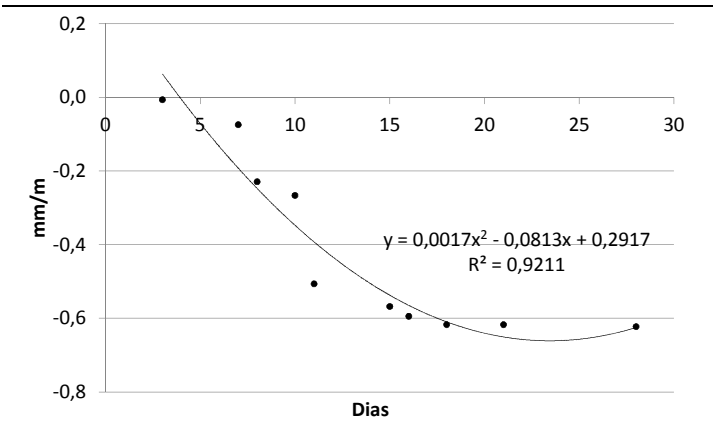
**Figura 168 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: Hemidrato Beta**



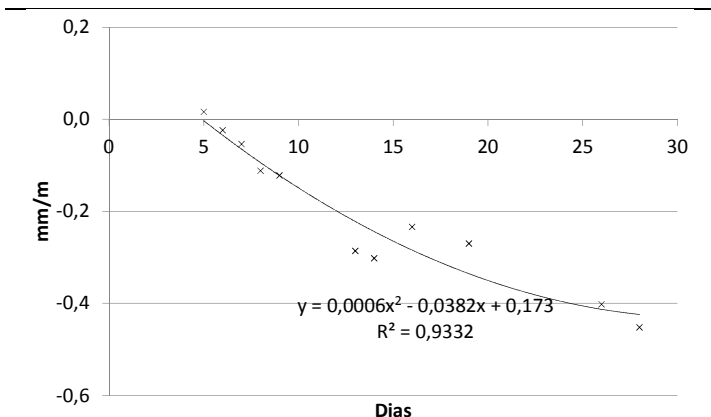
**Figura 169 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FGA(350°C/4h)**



**Figura 170 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FGA(450°C/4h)**

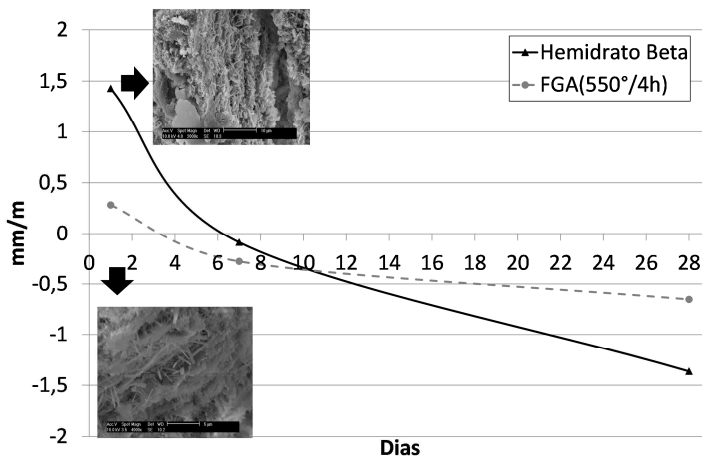


**Figura 171 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FGA(550°C/4h)**



**Figura 172 - Variação dimensional da argamassa autonivelante ternária com predomínio de CP V: FGA(650°C/4h)**

A influência da morfologia da etringita formada e sua relação com a expansão observada em 1 dia nas argamassas autonivelantes com Hemidrato Beta e FGA(550°C/4h) são apresentadas na Figura 173. Com Hemidrato Beta, nota-se que a maior expansão observada está relacionada ao tipo de etringita formada que é do tipo massiva, apesar de não ter sido verificada nenhuma fissuração na amostra utilizada no ensaio de retração. A formação de longas e finas agulhas de etringita acarreta em pouca expansão.



**Figura 173 – Relação entre a morfologia da etringita formada e a expansão**

A determinação da massa dos prismas foi realizada sempre após cada leitura da variação dimensional no relógio comparador. Apesar dos cuidados tomados, não foi possível evitar a variação de massa das amostras, contudo esse é um problema frequente aos que estudam a retração autógena. Percebe-se que o parafilm não foi suficiente para evitar a evaporação de água. A variação de massa está expressa em percentual relativo à primeira pesagem do corpo de prova, estando listada na Tabela 69 para todas as amostras estudadas. Os valores negativos indicam perda de massa ao longo do tempo.

A máxima variação de massa ocorreu aos 28 dias para a amostra FGA(650°C/4h) sendo de -1,902%. Durante todo o período os prismas foram mantidos em sala climatizada, com UR e temperatura controladas.

**Tabela 69 – Variação de massa dos prismas em 1 dias, 7 e 28 dias (g)**

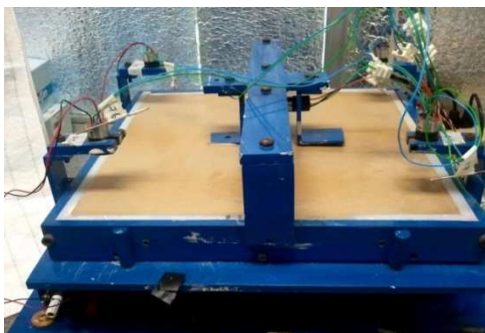
<b>Ternária com predomínio de sulfato de cálcio</b>						
Dia	FG REF	Hemidrato Beta	350°/4h	450°/4h	550°/4h	650°/4h
1	-0,144	-0,027	-0,051	-0,089	-0,207	-0,178
7	-0,661	-0,447	-0,285	-0,166	-0,249	-0,927
28	-1,723	-1,652	-0,916	-0,107	-1,021	-1,902
<b>Ternária com predomínio de cimento Portland (CP V)</b>						
	FG REF	Hemidrato Beta	350°/4h	450°/4h	550°/4h	650°/4h
1	-0,164	-0,001	-0,222	-0,103	-0,183	-0,250
7	-0,357	-0,002	-0,347	-0,177	-0,404	-0,397
28	-1,695	-0,014	-1,586	-1,014	-0,623	-1,418

#### **4.8.2 Retração por secagem e *curling***

Como constatado anteriormente, para a obtenção de uma anidrita II, designada nesta tese de fosfoanidrita (FGA), foi necessária calcinação em temperatura superior a 450°C/4h. A anidrita II tem baixa solubilidade pois tem hidratação lenta e resulta em menor variação dimensional ao longo do tempo. Assim sendo, o ensaio de retração por secagem foi conduzida nas argamassas autonivelantes produzidas com FGAs calcinadas em temperatura de 550°C e 650°C, e ainda, naquelas com FG REF e Hemidrato Beta.

A Figura 174a apresenta o aparato experimental usado para a medição da retração por secagem das argamassas autonivelantes. A imagem mostra a argamassa autonivelante no estado fresco logo após a sua moldagem. Na Figura 174b apresenta-se a placa no estado endurecido ao término dos ensaio de retração por secagem.





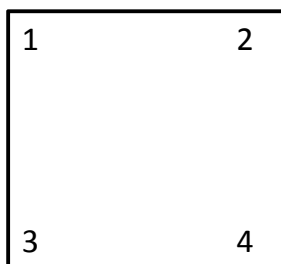
(a)



(b)

**Figura 174 – a) Aparato para leitura da retração com argamassa autonivelante no estado fresco e b) placa obtida ao término do ensaio**

Para a medição do empenamento (*curling*) foram dispostos quatro LVDTs nos cantos da placa, conforme Figura 175.



**Figura 175 – Localização dos LVDTs para medição do empenamento na placa 33 x 33 x 3cm**

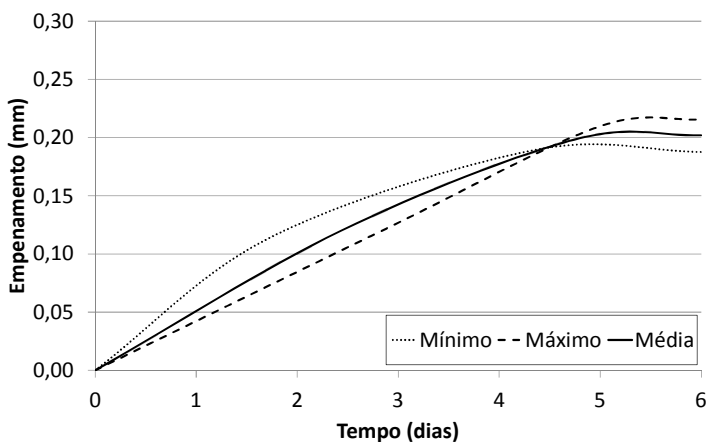
Na Tabela 70 estão apresentados os valores de empenamento ao final do ensaio nos quatro cantos da placa para todas as misturas ternárias com predomínio de sulfato de cálcio. Os valores variaram de 0,11 mm a 0,33 mm. Para as amostras FG REF e FGA(650°C/4h) ocorreu erro na leitura com o LVDT 1, contudo a variação do empenamento registrado nos outros três LVDTs foi pequena, desta forma, assume-se como representativos os valores obtidos.

**Tabela 70 – Empenamento medido nos cantos da placa ao final do ensaio (mm) nas argamassas ternárias de sulfato de cálcio**

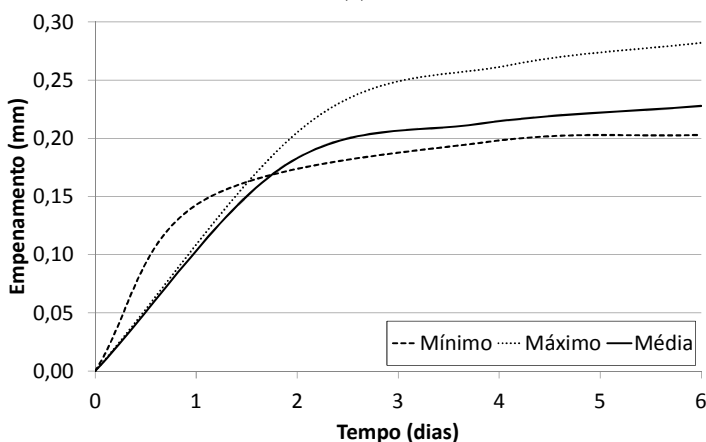
Nº LVDT	1	2	3	4	Média
FG REF	0,22	0,19	0,21	0,19	0,20
Hemidrato Beta	0,25	0,28	0,18	0,20	0,23
FGA(550°C/4h)	0,20	0,15	0,27	0,33	0,21
FGA(650°C/4h)	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11

Na Figura 176 e Figura 177 apresenta-se as curvas referentes ao empenamento médio, mínimo e máximo medido ao longo do tempo de ensaio nas argamassas do sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio. As curvas obtidas a partir da medição dos LVDTs 1, 2, 3 e 4 estão apresentadas no Apêndice 3.

Os resultados mostram que argamassas produzidas com FGA(650°C/4h) acarretam em menor empenamento. Como essa FGA é mais fina pode atuar amenizando a subida da água de exsudação conduzindo em uma menor diferença na taxa de umidade na placa do ensaio (massa de argamassa), entre a superfície e seu interior, acarretando em menor empenamento.

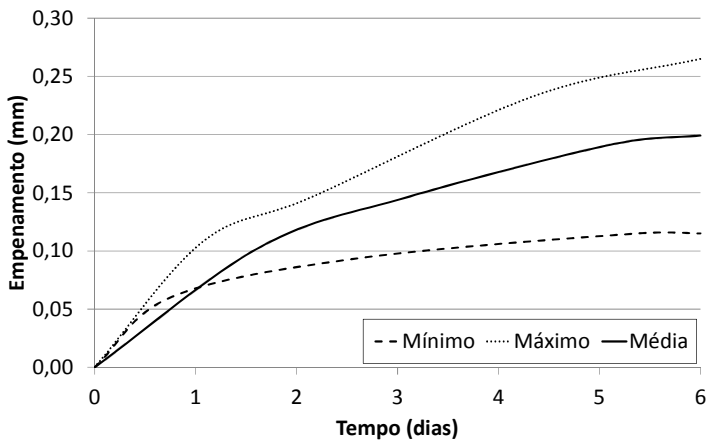


(a)

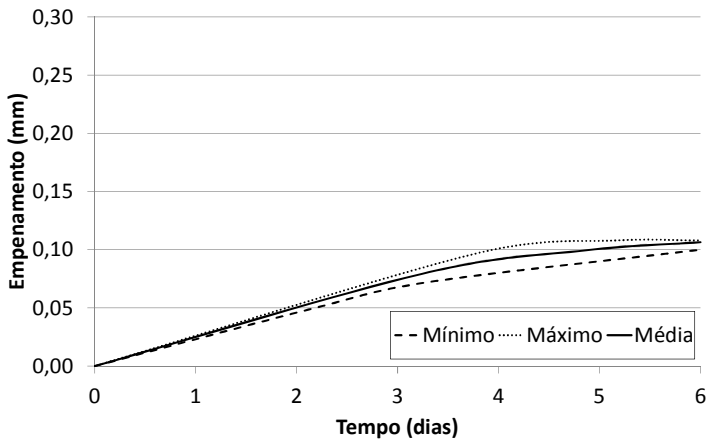


(b)

**Figura 176 – Empenamento médio, mínimo e máximo medido nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários com predominio de sulfato de cálcio a) FG REF e b) Hemidrato  $\beta$**



(a)



(b)

**Figura 177 – Empenamento médio, mínimo e máximo medido nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio a) FGA(550°C/4h) e b) FGA(650°C/4h)**

Na Tabela 71 estão apresentados os valores de empenamento ao final do ensaio nos quatro cantos da placa para todas as misturas ternárias com predomínio de cimento Portland. Os valores variaram de 0,13 mm a 0,58 mm.

**Tabela 71 – Empenamento medido nos cantos da placa ao final do ensaio (mm) com as argamassas autonivelantes à base de cimento**

<b>Portland</b>					
	1	2	3	4	Média
FG REF	0,55	0,58	0,31	0,55	0,50
Hemidrato Beta	0,23	0,56	0,34	0,13	0,32
FGA(550°C/4h)	0,22	0,40	0,38	0,33	0,33
FGA(650°C/4h)	0,18	0,50	0,34	0,13	0,30

O empenamento médio, mínimo e máximo obtido a partir das análises nas argamassas com predomínio de cimento Portland ao longo do período de ensaio está apresentado na Figura 178 e na Figura 179. As curvas obtidas nos quatro LVDTs dispostos na placa de curling estão no Apêndice 3.

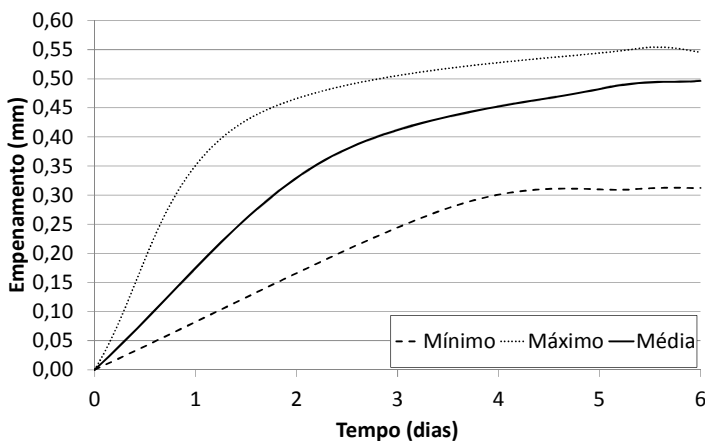
As misturas à base de cimento Portland apresentam empenamento mais acentuado em relação àquelas de sulfato de cálcio, como mostrado na Figura 180. A fase aglomerante tem grande influência no empenamento obtido (SUPRENTANT, 2002), como pode-se comprovar com os resultados. Misturas ricas em etringita permitem a compensação da retração por secagem minimizando o empenamento total, exemplo disto são as argamassas produzidas à base de sulfato de cálcio que apresentam menor empenamento.

Os valores registrados de empenamento foram baixos, sendo no máximo 0,33mm e 0,58mm para os sistemas com predomínio de sulfato de cálcio e de cimento Portland, respectivamente. Péra e Ambroise (2004) consideram que misturas ricas em cimento Portland podem acarretar em empenamento superior a 1,45 mm.

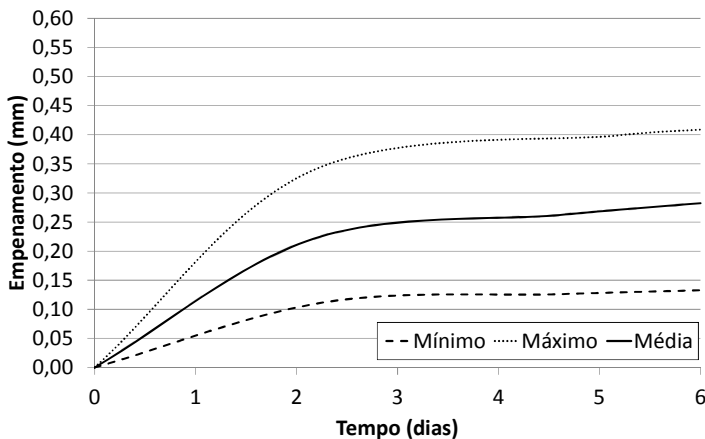
Comparando os valores máximos registrados para o empenamento ao final do ensaio nota-se que as misturas com predomínio de cimento Portland apresentam empenamento 1,75 vezes superior àquele registrado pelos sistemas com predomínio de sulfato de cálcio.

Como o empenamento é resultado da retração diferencial entre o topo e a parte inferior da argamassa disposta no molde principalmente devido à retração por secagem, pode-se concluir que ocorre um menor gradiente de umidade nas argamassas com predomínio de sulfato de cálcio. Este fato é evidenciado pela menor variação de massa ocorrida nas argamassas à base de sulfato de cálcio, contudo essa variação foi bastante sutil quando comparada à mistura com predomínio de cimento Portland (Figura 183).

A variação da massa e também a exsudação estão atreladas à formação da etringita, sendo que no início das reações de hidratação ocorre alto consumo de água para sua formação (GEORGIN *et al.*; 2008) e posteriormente a etringita, por seu formato cristalino, absorve e conserva água (LAMBERET, 2005).

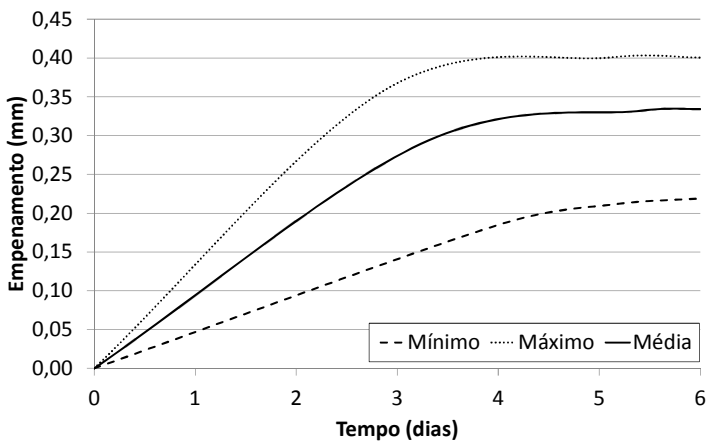


(a)

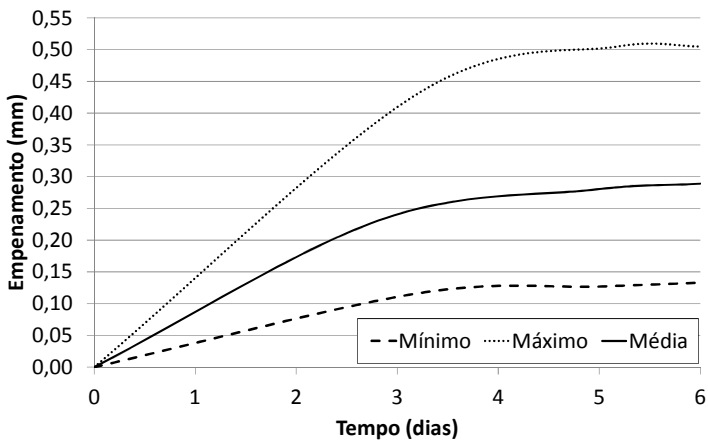


(b)

**Figura 178 - Empenamento médio, mínimo e máximo medido nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland a) FG REF e b) Hemidrato  $\beta$**

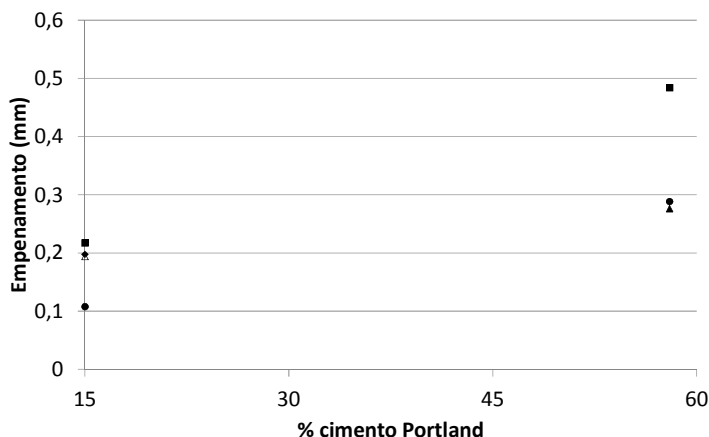


(a)



(b)

**Figura 179 - Empenamento médio, mínimo e máximo medido nas argamassas autonivelantes dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland a) FGA(550°C/4h) e b) FGA(650°C/4h)**

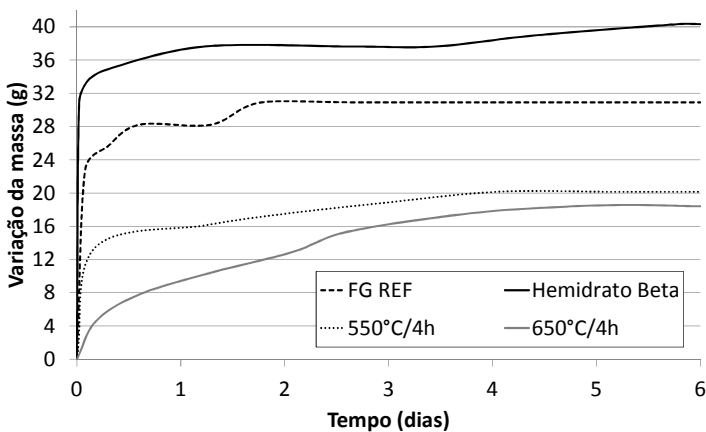


**Figura 180 - Influência do teor de cimento Portland no empenamento (mm)**

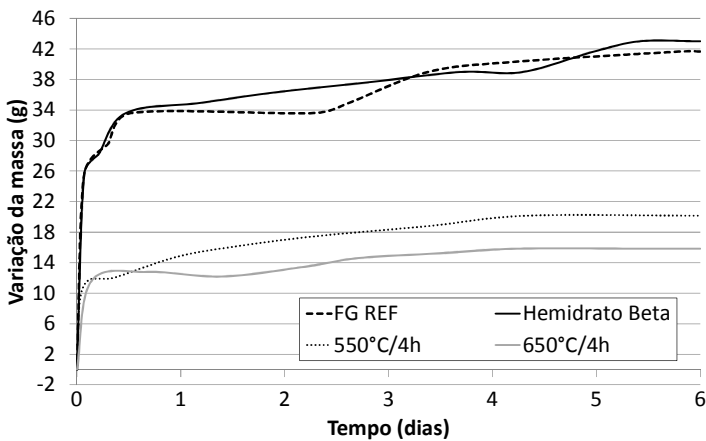
A variação da massa ocorrida ao longo do tempo está disposta na Figura 181 e na Figura 182. Houve maior variação de massa nas argamassas com predomínio de cimento Portland, entretanto este comportamento é mais evidente para os sulfatos de cálcio FG REF e Hemidrato Beta.

Observa-se que as maiores temperaturas de calcinação beneficiaram para a obtenção de menores valores de deslocamento vertical e também acarretaram em menor variação de massa, como pode ser observado na Figura 183.

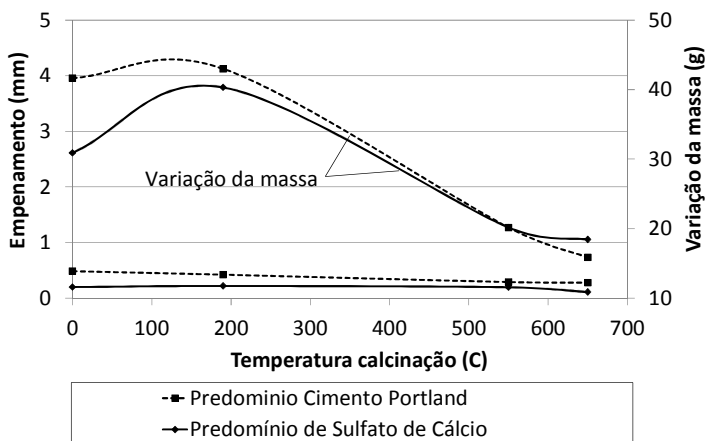




**Figura 181 – Variação da massa (g) dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio**



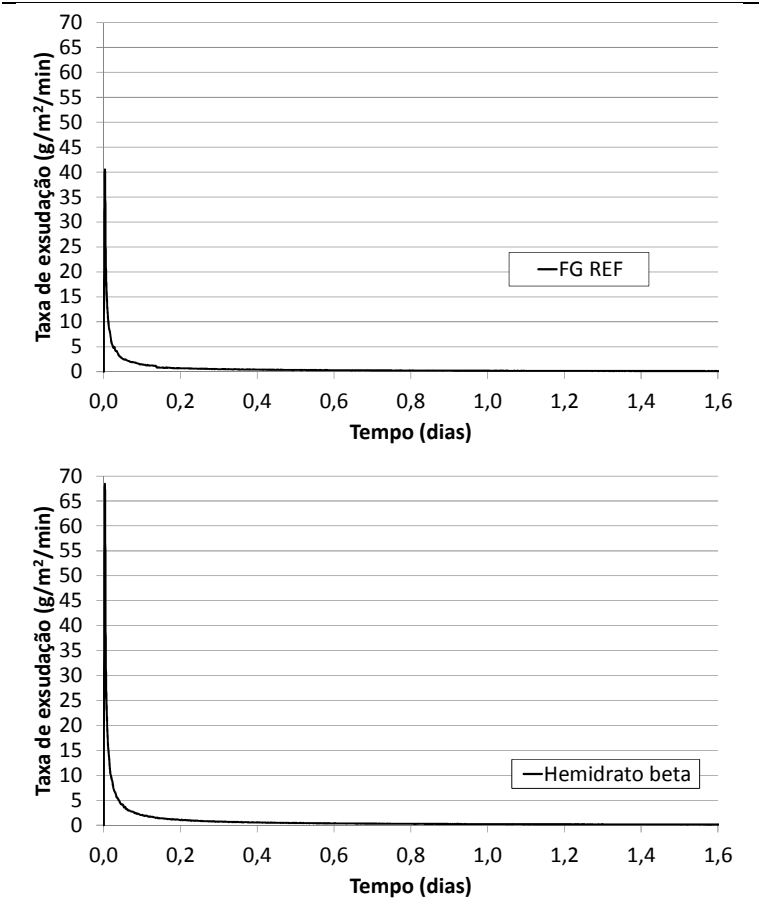
**Figura 182 - Variação da massa (g) dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland**



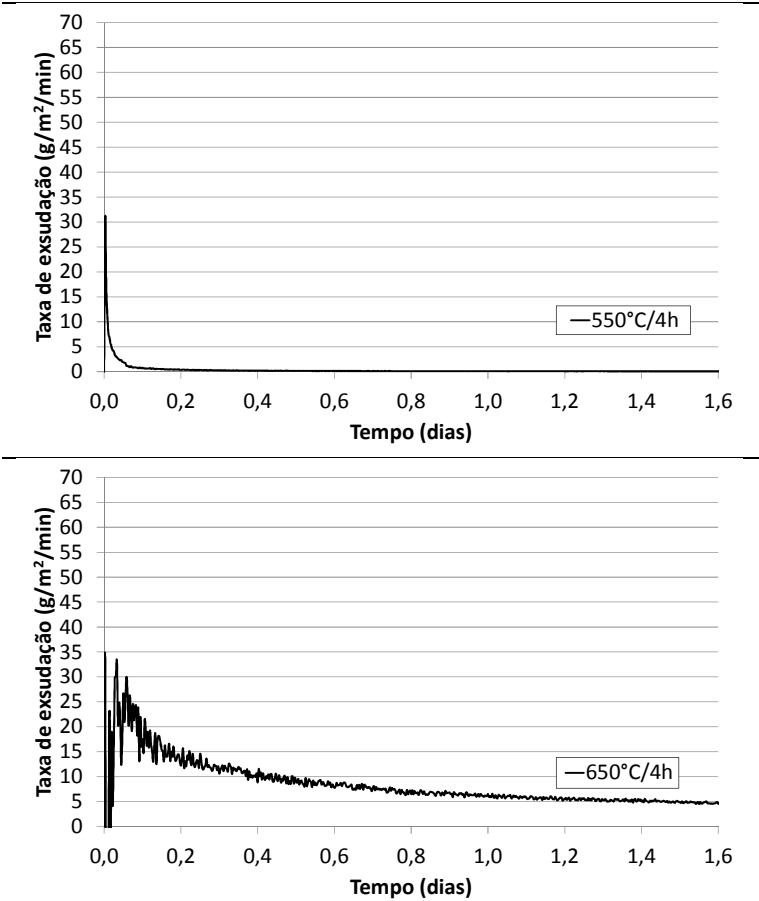
**Figura 183 – Influência da temperatura de calcinação no empenamento (mm) e na variação de massa (g)**

Da Figura 184 até a Figura 187 apresenta-se a taxa de exsudação ( $\text{g/m}^2/\text{min}$ ). A taxa de exsudação representa a relação da massa medida no ensaio sobre a área superficial ( $33 \times 33 \text{ cm}$ ) da placa do aparato experimental em um dado período de tempo.

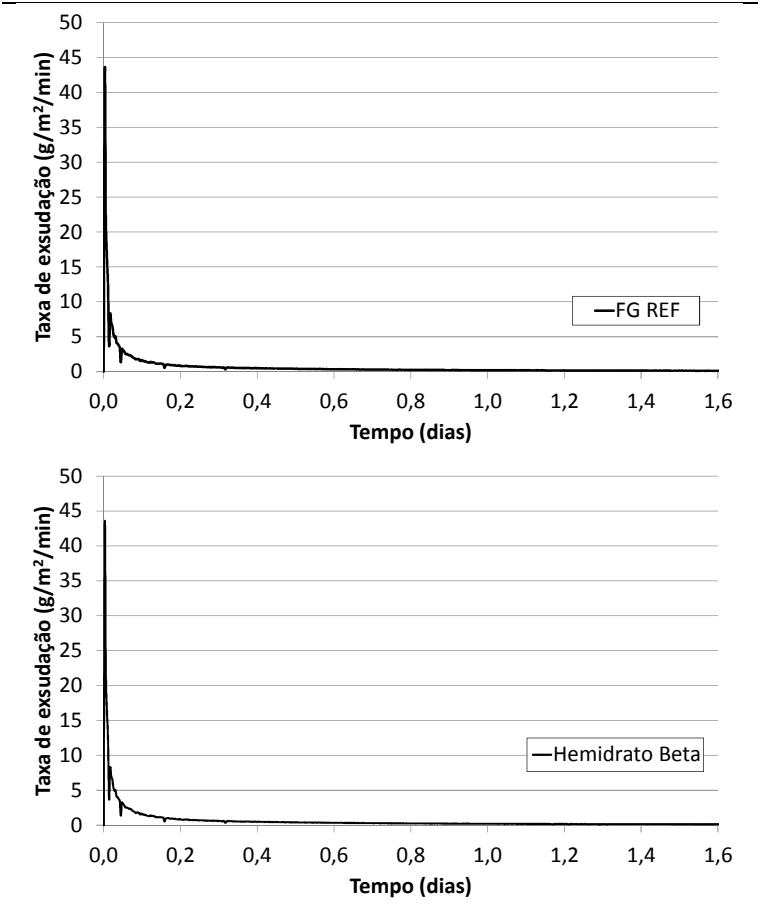
A taxa de exsudação ocorrida segue o mesmo padrão verificado para a variação de massa, com maiores valores para FG REF e Hemidrato Beta nas argamassas com predomínio de cimento Portland, sendo reduzida com o aumento da temperatura de calcinação da FGA utilizada na argamassa ( $550^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ ).



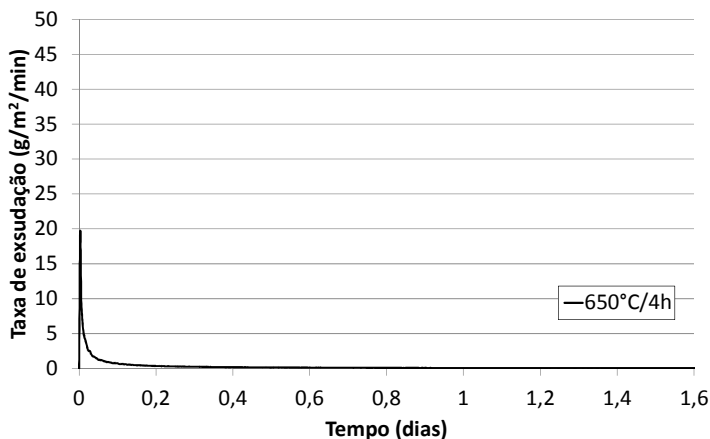
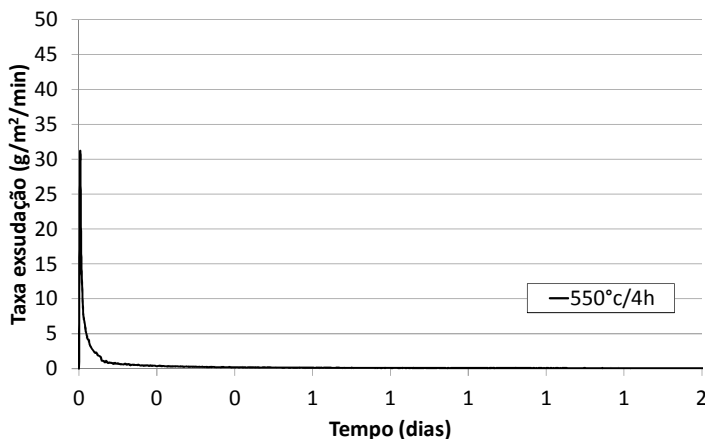
**Figura 184 – Taxa de exsudação dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FG REF e Hemidrato Beta**



**Figura 185 - Taxa de exsudação dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h)**



**Figura 186 – Taxa de exsudação dos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland: FG REF e Hemidrato Beta**

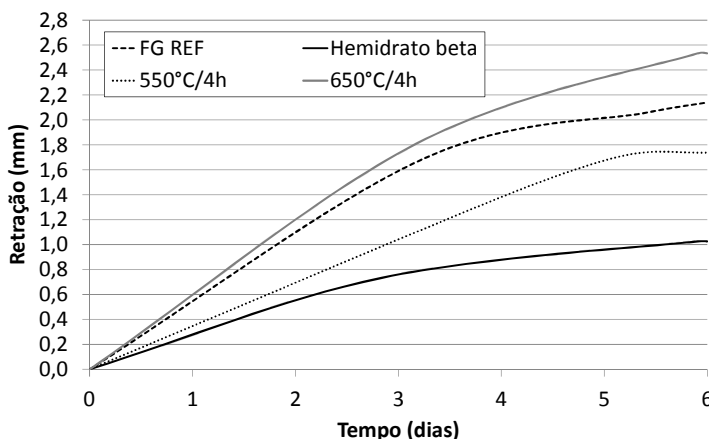


**Figura 187 - Taxa de exsudação dos sistemas ternários com predominância de cimento Portland: FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h)**

A retração média determinada na parte central do molde por meio de dois LVDTs mostrou-se crescente ao longo do ensaio para a maioria das amostras, abaixo estão sintetizadas as principais observações.

- Predomínio de Sulfato de cálcio, segundo Figura 188:

a) Ao contrário do constatado anteriormente a argamassa 650°C/4h apresentou maior retração, seguida de forma decrescente da FG REF, 550°C/4h e Hemidrato Beta. O valor de 2,5 mm foi alcançado pela 650°C/4h e 1,03 mm para a Hemidrato Beta.



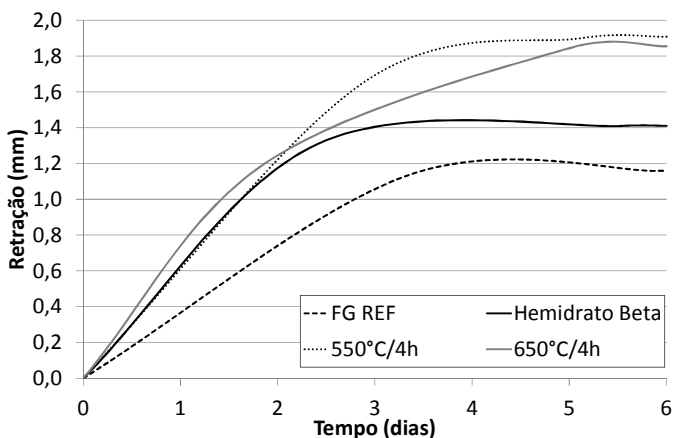
**Figura 188 - Retração média dos sistemas ternários com predominância de sulfato de cálcio**

- Predomínio de Cimento Portland, ilustrada na Figura 189:

a) A retração para as argamassas 650°C/4h e 550°C/4h foi mais acentuada, com valores de 1,90 e 1,85 mm, respectivamente.

b) As argamassas FG REF e Hemidrato Beta praticamente estabilizaram a partir de 3 dias de leitura, atingindo 1,41 e 1,16 mm, respectivamente.

De forma oposta ao esperado as argamassas com predominância de cimento Portland resultaram em menor retração em comparação às aquelas de sulfato de cálcio.



**Figura 189 – Retração média dos sistemas ternários com predominância de cimento Portland**

## 4.9 COMPATIBILIDADE AMBIENTAL

### 4.9.1 Ensaio de tanque

As argamassas autonivelantes, produzidas a partir do sub produto fosfogesso e da FGA proveniente de sua calcinação, em sistemas ternários, foram submetidas ao ensaio de lixiviação em monolíticos denominado ensaio de tanque.

Na Tabela 72 e na Tabela 73 são apresentados os elementos lixiviados em cada uma das 7 extrações realizados ao longo do tempo. Os elementos identificados nos extratos lixiviados forma cálcio e ferro. De acordo com o padrão de potabilidade da água apresentado na NBR 10.004 o limite máximo para o ferro é de 0,3 mg/L. Assim sendo, todos os extratos lixiviados dos monolíticos apresentaram concentrações superiores para o ferro. Quanto ao cálcio a norma não traz referência restritiva.



**Tabela 72 - Lixiviação do Ca e Fe nos sistemas ternários de Sulfato de cálcio ao longo das 7 extrações realizadas durante o ensaio (mg/L)**

<b>FG REF</b>							
	1	2	3	4	5	6	7
Ca	273,01	16,81	453,474	18,686	399,874	18,777	381,893
Fe	46,245	7,553	31,674	7,199	27,324	7,866	30,643
<b>Hemidrato Beta</b>							
Ca	230,624	17,517	484,329	18,592	452,05	18,756	370,218
Fe	28,118	7,447	32,818	7,193	38,734	7,653	35,291
<b>FGA (350°C/4h)</b>							
Ca	278,873	59,034	485,461	18,894	403,975	18,738	425,923
Fe	36,306	7,532	48,077	7,66	47,23	7,79	41,89
<b>FGA (450°C/4h)</b>							
Ca	500,114	18,745	507,955	19,57	523,847	19,047	512,483
Fe	30,447	8,954	31,166	9,602	23,967	8,401	36,795
<b>FGA (550°C/4h)</b>							
Ca	321,262	17,802	474,135	19,229	551,56	19,798	400,637
Fe	32,156	7,596	45,016	7,481	34,735	7,55	29,834
<b>FGA (650°C/4h)</b>							
Ca	247,275	364,458	18,046	441,598	19,295	548,174	19,732
Fe	-	43,396	7,412	36,914	7,769	47,331	8,001

**Tabela 73 - Lixiviação do Ca e Fe nos sistemas ternários de cimento Portland (mg/L)**

<b>FG REF</b>							
	1	2	3	4	5	6	7
Ca	111,498	58,18	126,219	51,493	97,965	54,038	273,508
Fe	38,147	7,636	23,127	7,418	35,725	7,721	27,165
<b>Hemidrato Beta</b>							
Ca	151,338	49,961	100,174	54,105	100,155	48,231	114,188
Fe	39,291	9,956	21,23	6,967	32,545	7,891	26,773
<b>FGA (350°C/4h)</b>							
Ca	107,298	64,681	141,479	50,257	248,134	61,555	96,625
Fe	35,073	8,199	36,927	7,592	41,892	7,791	27,084
<b>FGA (450°C/4h)</b>							
Ca	102,294	63,294	88,591	57,565	113,785	61,099	172,177
Fe	38,67	8,034	32,715	7,625	53,408	7,634	25,258
<b>FGA (550°C/4h)</b>							
Ca	331,031	17,966	114,272	49,644	86,899	57,268	144,567
Fe	31,497	7,991	22,39	7,516	36,539	7,789	31,317
<b>FGA (650°C/4h)</b>							
Ca	37,322	10,115	151,524	59,006	83,206	58,876	242,062
Fe	29,44	7,637	22,303	7,402	34,993	8,199	35,465

Mediante o procedimento de ensaio é possível controlar a cinética de liberação de elementos químicos que partem do meio poroso para o lixiviante ao longo do tempo. A liberação é dada pela seguinte expressão ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) (NEN 7375, 2005):

$$Ei = \frac{Ci.Vi}{f.A} \quad \text{Equação 4.4.}$$

Ei = a lixiviação do elemento por unidade de área no período i ( $\text{mg}/\text{m}^2$ );

Ci = é a concentração do elemento no período i ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )

Vi = volume do lixiviante (L)

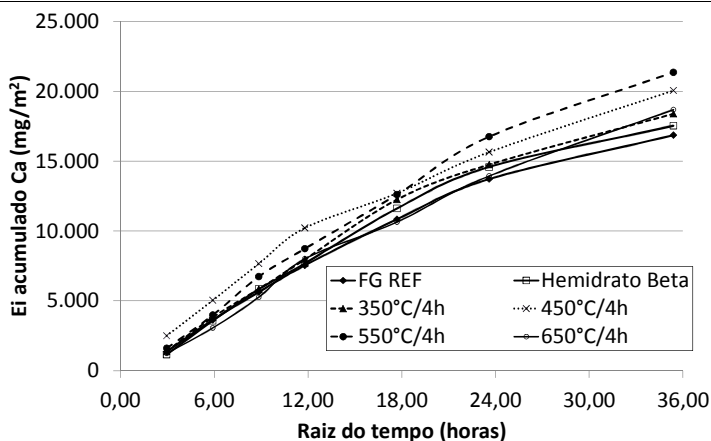
A = área superficial do material monolítico ( $\text{m}^2$ )

f = fator de correção (1000)

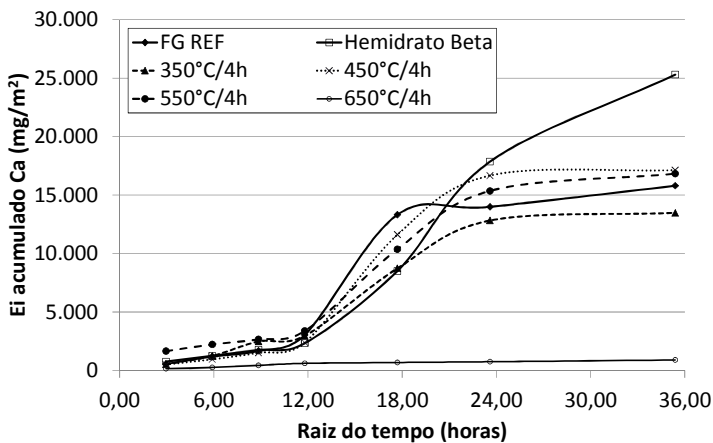
A cinética de liberação do cálcio e ferro a partir dos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio e de cimento Portland é apresentada da Figura 190 até a Figura 193. No sistema com predomínio de sulfato de cálcio a liberação do Ca é praticamente linear e ascendente

ao longo do tempo, já para àquela com predomínio de sulfato a liberação é baixa nas 4 primeiras extrações seguida de um acréscimo e posterior estabilização. A lixiviação máxima do cálcio pelo monolítico ficou em aproximadamente 20.000 mg/m<sup>2</sup>.

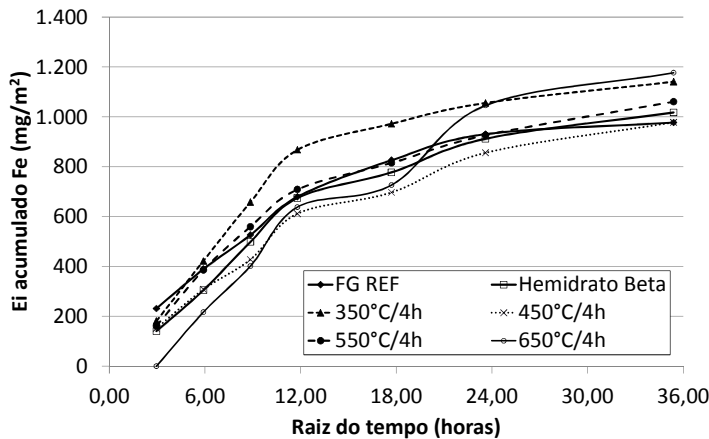
A lixiviação do ferro é inferior no sistema ternário com predomínio de cimento Portland todavia a cinética de liberação é similar, tendo ascensão até as 4 primeiras extrações (4 dias) e posterior mantém-se praticamente constante, como pode ser observado na Figura 192 e na Figura 193.



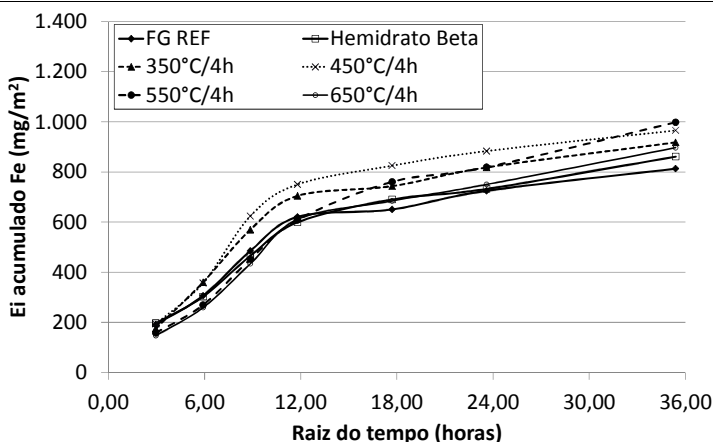
**Figura 190 –Lixiviação acumulada do Ca em função da raiz do tempo para os sistemas ternários de Sulfato de cálcio**



**Figura 191 –Lixiviação acumulada do Ca em função da raiz do tempo para os sistemas ternários de cimento Portland**



**Figura 192 - Lixiviação acumulada do Fe em função da raiz do tempo para os sistemas ternários de Sulfato de cálcio**

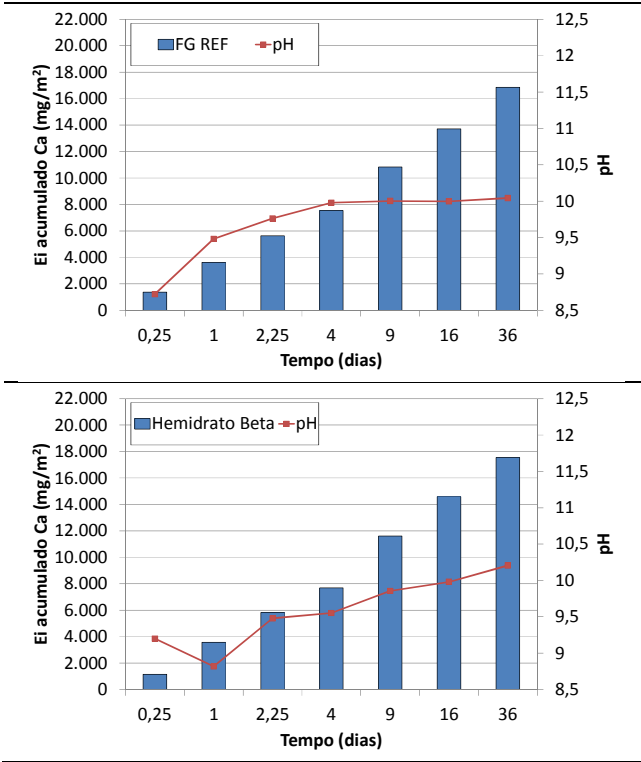


**Figura 193 –Lixiviação acumulada do Fe em função da raiz do tempo para os sistemas ternários de cimento Portland**

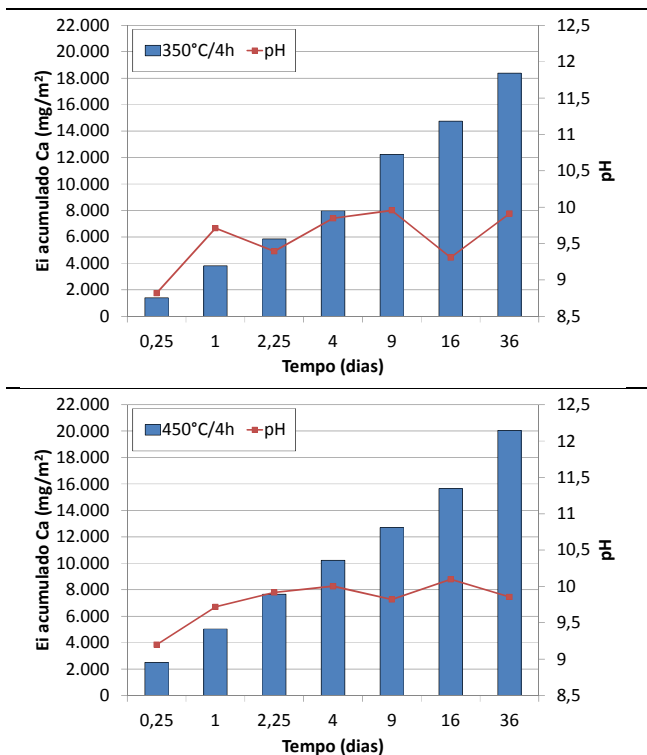
A partir da Figura 194 até a Figura 199 são apresentados os valores pontuais de pH obtidos em cada extrato de todas as amostras, bem como, a liberação do cálcio ( $\text{mg}/\text{mm}^2$ ) acumulada ao longo do tempo.

Maiores valores de pH foram observados nos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland, isso deve-se à maior quantidade de íons hidroxila já que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é um produto hidratado do cimento Portland, quanto maior sua quantidade maior a disponibilidade de Portlandita.

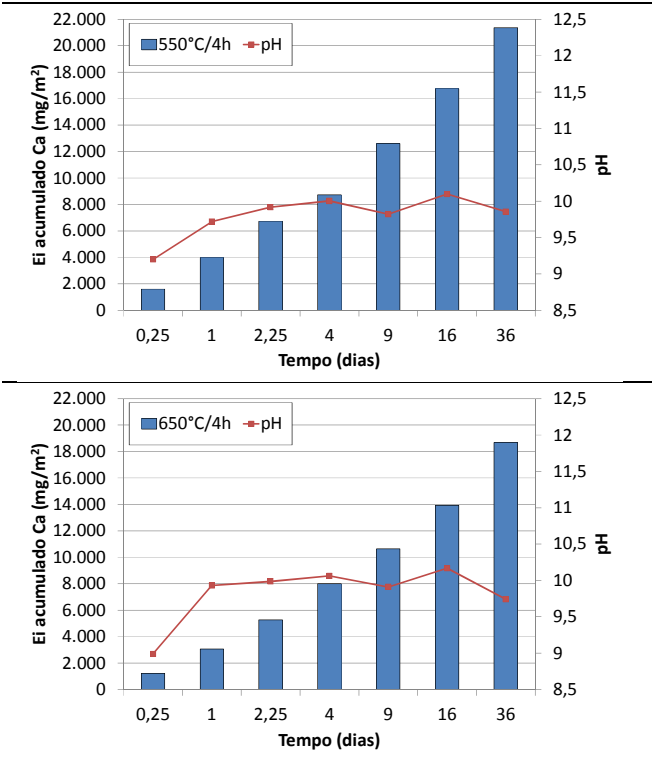
O pH medido em todas as amostras é superior a 7, sendo alcalino, típico de materiais cimentícios. De forma geral, a partir de 2,25 dias de ensaio (3 extrações) ocorre uma estabilização do pH e ele se mantém praticamente na mesma faixa até o fim do período. Ressalta-se que em cada período de extração realizou-se também a renovação do lixiviante.



**Figura 194 - Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FG REF e Hemidrato Beta**

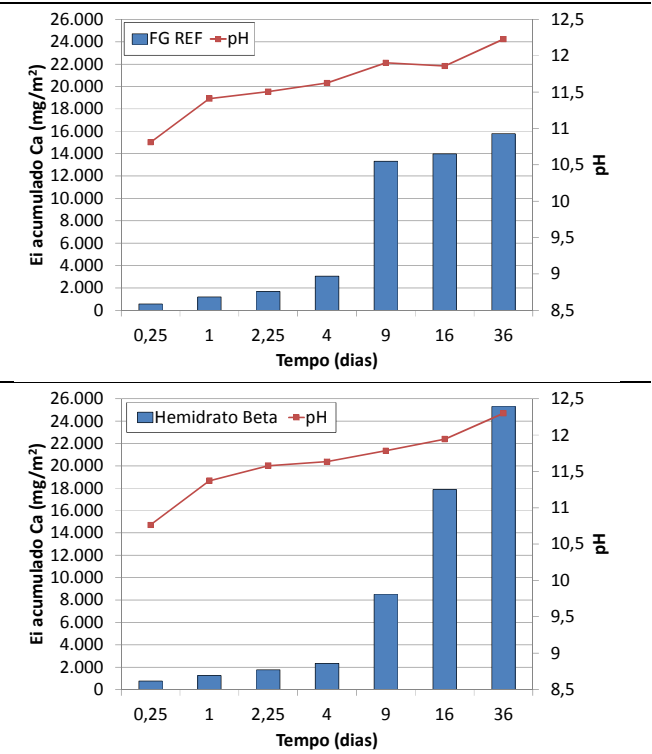


**Figura 195– Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(350°C/4h) e FGA(450°C/4h)**

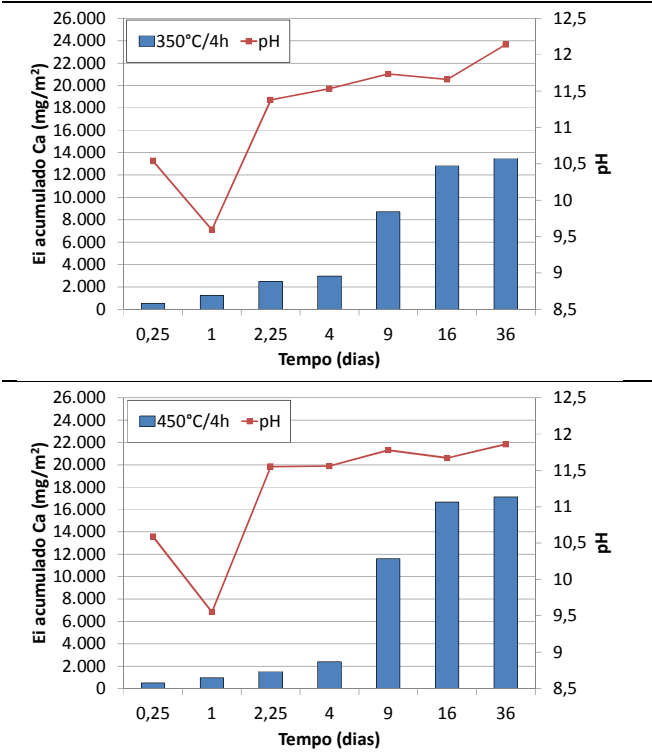


**Figura 196– Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de sulfato de cálcio: FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h)**

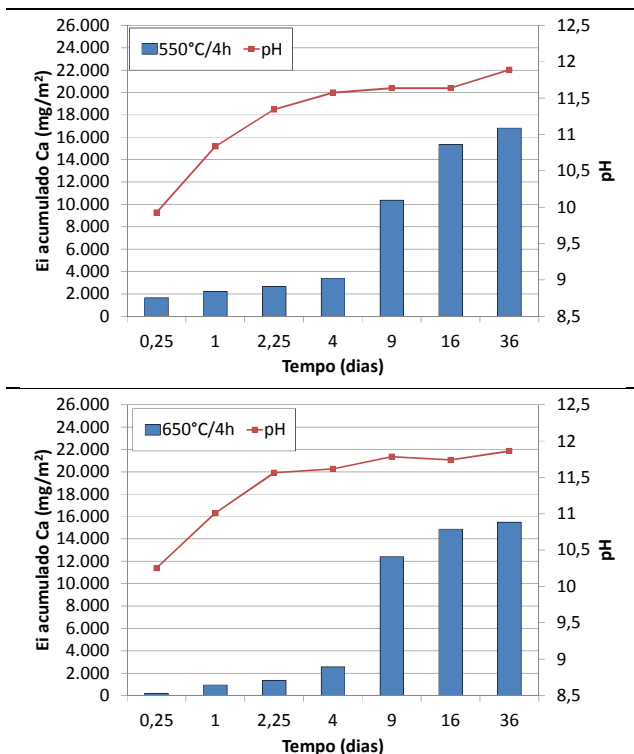




**Figura 197 – Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de CP V: FG REF e Hemidrato Beta**



**Figura 198 – Ei acumulado e pH ao longo do tempo nos sistemas ternários com predomínio de CP V: FGA(350°C/4h) e FGA(450°C/4h)**

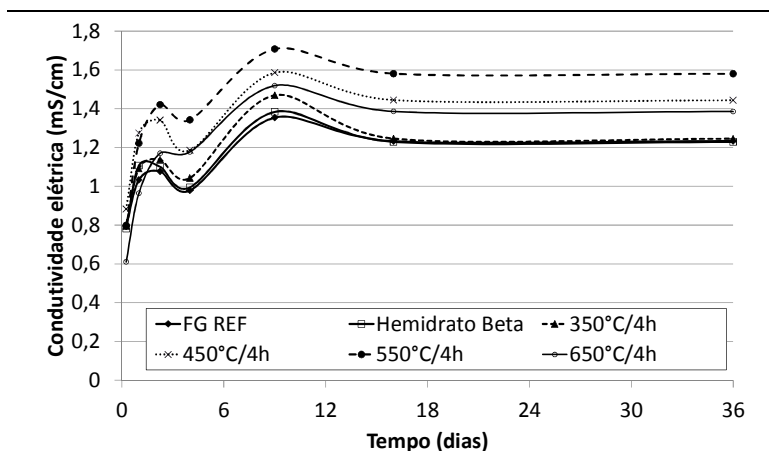


**Figura 199 – Ei acumulado e pH ao longo do tempo no sistema ternário com predomínio de CP V: FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h)**

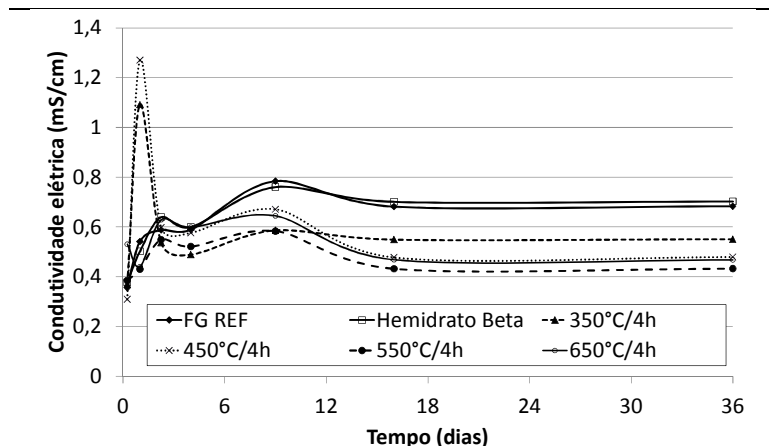
A Figura 200 mostra a condutividade elétrica medida em cada um dos 7 extratos provenientes das amostras ternárias com predomínio de sulfato de cálcio. Os valores variaram de 0,80 a 1,7 mS/cm. Os valores de condutividade elétrica aumentaram ao longo do tempo, indicando maior quantidade de íons no extrato. Os íons presentes no extrato não referem-se somente ao cálcio e ferro que foram identificados após análise química, pois muitos outros íons de elementos, mesmo em baixas concentrações, fazem parte do lixiviado. Essa mescla de íons dificulta relacionar a cinética de liberação do cálcio, por exemplo, à condutividade elétrica.

Os valores de condutividade elétrica foram inferiores para os sistemas ternários com predomínio de CP V, variando entre 0,30 a 0,6 mS/cm (Figura 201). Esse comportamento indica que menos íons estão

presentes no lixiviado, reforçando sua resistência em água, como já foi anteriormente discutido no estudo de degradação.



**Figura 200 – Condutividade elétrica ao longo do tempo. Ternário predominio de sulfato de cálcio**

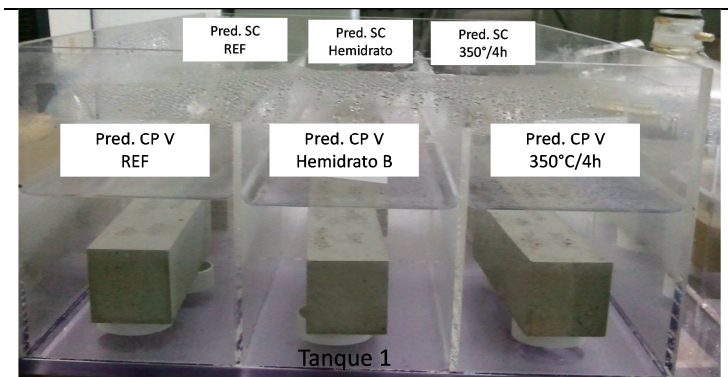


**Figura 201 – Condutividade elétrica ao longo do tempo. Ternário predominio de cimento Portland**

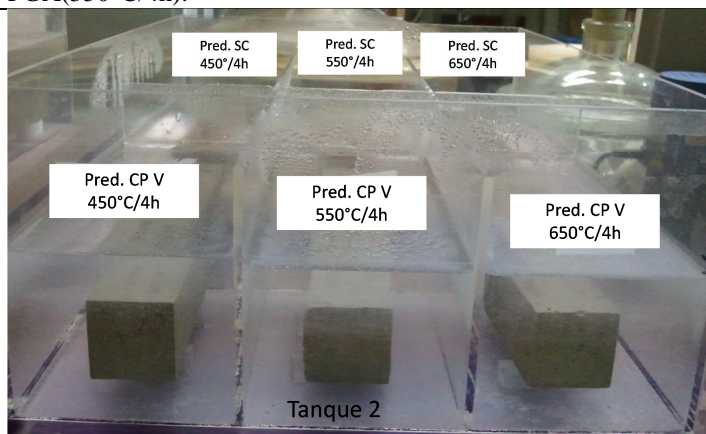
Um aspecto que também pode ser observado durante o ensaio de tanque são as possíveis degradações das amostras em água, complementando o estudo de degradação específico realizado. Não houve degradação visual nas argamassas autonivelantes estudadas.

Todas mantiveram-se firmes, inteiras e sem fissuras até o término do período no tanque.

Constatou-se a formação de uma película densa e esbranquiçada sobre o lixivante dentro do tanque. Esse fato também foi relatado por SCHAEFER (2007). Evidenciou-se essa película a partir da 4 extração (4 dias), de forma que ela tornou-se mais densa ao longo do tempo. Foram utilizados dois tanques, conforme explica a Figura 202 abaixo.



Argamassas autonivelantes do sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio (SC) e do sistema ternário com predomínio de cimento Portland (CP V): FG REF, Hemidrato Beta e FGA(350°C/4h).



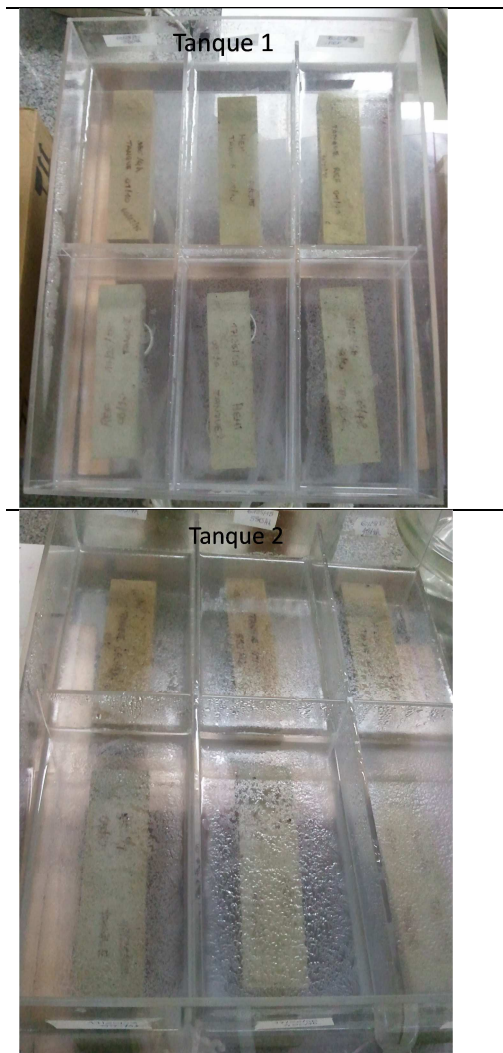
Argamassas autonivelantes do sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio (SC) e do sistema ternário com predomínio de cimento Portland (CP V): FGA(450°C/4h), FGA(550°C/4h) e FGA(650°C/4h).

**Figura 202 – Tanques utilizados no ensaio**

Na Figura 203 mostra uma imagem superior dos dois tanques sendo possível perceber uma fina película esbranquiçada na superfície do lixiviante. Essa superfície torna-se mais densa ao longo do tempo pode ser observado na Figura 204.



**Figura 203 – Imagem superior dos tanques aos 4 dias**



**Figura 204 – Imagem superior dos tanques aos 36 dias**

#### **4.9.2 Ensaio de lixiviação segundo NBR 10.005 (2004)**

O estudo da lixiviação foi conduzido nas argamassas autonivelantes com predomínio de cimento Portland com com idade de 1 dia sendo: Hemidrato Beta, FGA(350°C/4h) e FGA(650°C/4h). Os elementos lixiviados e os limites máximos fornecidos pelo Anexo F da



NBR 10.004 são apresentados na Tabela 74. Os elementos lixiviados em maior quantidade foram cálcio (Ca), bário (Ba), ferro (Fe) e cobre (Cu). Maior lixiviação dos elementos Ca, Ba e Fe ocorreu a partir das argamassas autonivelantes Hemidrato Beta.

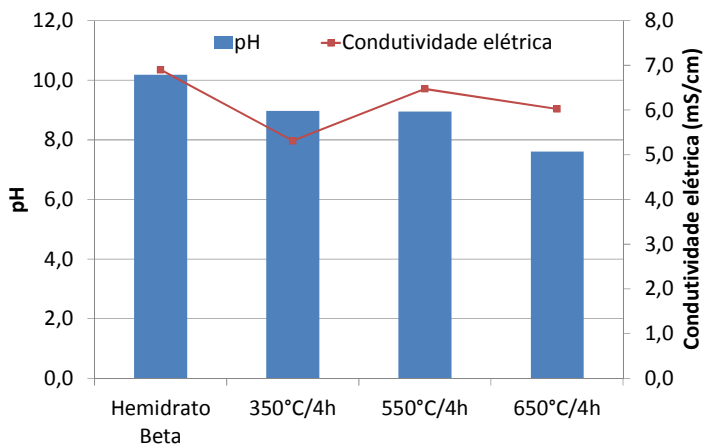
Daqueles elementos que lixiviaram somente Bário e Cádmiu possuem limites máximos estabelecidos pela norma, sendo que suas lixiviações ultrapassaram esses limites. Como apresentado no item precedente o cádmio não foi lixiviado no ensaio de tanque. A lixiviação de 10,031 mg/L e 16,605 mg/L pode ter ocorrido por ser uma argamassa recente e nem todos os produtos hidratados estão ainda formados, estes que podem encapsular o cádmio.

O pH de todos os extratos lixiviados é alcalino, sendo superior a 7, segundo Figura 205. A condutividade elétrica variou de 5,3 a 6,9 mS/cm. Constata-se que nos extratos com maiores condutividades elétricas foram também verificadas maiores concentrações dos elementos lixiviados, tendo somente a 350°/4h comportamento distinto.

**Tabela 74 – Elementos lixiviados das argamassas autonivelantes com predomínio de cimento Portland com idade de 1 dia**

	Hemidrato Beta		FGA(350°C/4h)		FGA(650°C/4h)		NBR 10.004
	mg/L	Sd	mg/L	Sd	mg/L	Sd	Anexo F (mg/L)
Ca	5574,659	47,326	2661,367	33,917	2829,452	35,436	-
Ba	225,396	84,566	ND	-	71,437	49,134	70
Fe	118,555	9,289	56,669	8,125	51,121	7,898	-
Cu	42,596	4,789	40,534	4,311	45,245	4,542	-
Sr	27,223	2,494	20,537	2,33	14,184	2,114	-
Zn	21,464	4,131	ND	-	ND	-	-
Ni	10,031	5,671	ND	-	16,605	4,807	-
Mn	ND	-	38,941	10,15	17,498	10,286	-
Cd	ND	-	21,559	4,368	13,141	4,436	0,5

ND = Não determinado; Sd = Desvio padrão.



**Figura 205 – pH e condutividade elétrica do extrato lixiviado**

## 5 CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

O estudo experimental permitiu verificar que é possível valorizar o fosfogesso na produção de argamassas autonivelantes. Dos sistemas de aglomerantes à base de sulfato de cálcio estudados, constatou-se que as misturas ternárias de sulfato de cálcio (FGAs calcinadas em alta temperatura), cimento aluminoso e cimento Portland não apresentam degradação em água podendo desta forma ser aplicada em ambientes com umidade.

Esse resultado é atribuído à inúmeros fatores sendo um deles a obtenção da anidrita II, que é uma forma de sulfato de cálcio pouco solúvel em água. Esta anidrita, designada neste trabalho de fosfoanidrita (FGA), obtida a partir da calcinação do fosfogesso em temperatura igual ou superior a 450°, 550° e 650°C, é eficiente para que não haja degradação quando a argamassa autonivelante à base de sulfato de cálcio é submetida à ação da água. Da análise termogravimétrica realizada nos sulfatos de cálcio verificou-se que, para a obtenção da anidrita II há necessidade de temperatura superior a 450°C, já que um pico endotérmico nesta temperatura foi atribuído à transição cristalina da anidrita III para anidrita II. Isso foi comprovado também mediante os resultados da difração de raios-X que indicou maiores intensidades nos picos de anidrita quando a FGA foi produzida em temperatura superior a 450°C.

Contudo, é importante ressaltar que o período de calcinação para a produção das FGAs é extremamente importante para que a degradação por ciclos de imersão e imersão-secagem não ocorra, haja vista que, quando o período de calcinação foi de 2 horas ocorreu decréscimo no desempenho mecânico. Desta forma, pode-se concluir que as argamassas do sistema ternário de sulfato de cálcio são resistentes à ação da água desde que sejam produzidas com as FGAs calcinadas por período de 4 horas. Sendo exceção a argamassa FGA(450°C/4h) que não mostrou-se eficiente. Quanto maior o período na mufla para calcinação e produção da FGA melhor é a cristalização da anidrita tipo II. Como no sistema ternário de sulfato de cálcio há presença de cimento Portland, seus compostos hidratados, tal como o C-S-H, podem ter contribuído para o intertravamento dos cristais de di-hidrato produzidos na mistura, conduzindo desta forma a uma estrutura mais densa e fechada, prevenindo a dissolução em água.

Além disso, o estudo permitiu concluir que a dosagem utilizada tem fundamental relevância em tornar misturas com predomínio de

sulfato de cálcio resistentes em água. Os ensaios de degradação conduzidos nas argamassas autonivelantes de sulfato de cálcio detectaram que o sistema binário (Sulfato de Cálcio/Aluminoso) não é eficiente, pois houve degradação em todas as amostras. Contudo, a dosagem ternária de Sulfato de Cálcio, contendo 60% de sulfato de cálcio, mostrou-se eficaz do ponto de vista de degradação quando a FGA utilizada foi calcinada durante 4 horas.

Outro fator, é atribuído à solubilidade em água da FGA. A partir da calcinação do fosfogesso nas temperaturas de 550° e 650°C, a fosfoanidrita torna-se pouco solúvel, e tem dissolução lenta, fato que foi comprovado no ensaio de solubilidade efetuado nas FGAs e também no fosfogesso in natura (FG REF) e Hemdirato  $\beta$ . As FGAs demoram mais tempo para liberar o cálcio que foi quantificado por espectrômetria de raios-X por energia dispersiva (EDX). A solubilidade do sulfato de cálcio varia segundo a temperatura de calcinação. Quanto maior a temperatura menos solúvel é o sulfato de cálcio. Enquanto o fosfogesso seco (FG REF) apresenta solubilidade de 4,1 g/L a FGA(650°C/4h) mostra 2,5 g/L.

Os cristais observados na microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a fosfoanidritas FGA(550°C/4h) e a FGA(650°C/4h) são euédricos (cristais bem formados com faces nítidas) com bordas vivas, fato que pode ter contribuído para formação de pontos de nucleação dos produtos hidratados posteriormente nas argamassas autonivelantes produzidas, beneficiando o comportamento mecânico do material que mostrou desempenho melhor com maior temperatura e também maior período de calcinação.

A partir dos resultados atingidos pode-se observar que é possível produzir uma anidrita para ser utilizada como aglomerante em temperatura não superior a 650°C. Neste sentido, o trabalho contribuiu cientificamente já que algumas pesquisas conduzidas com o tratamento térmico para a produção de anidrita utilizaram temperatura de calcinação mais alta (SINGH e GARG, 1995; 2000).

Constatou-se por DRX que efetivamente foi formado um sistema etringítico na mistura ternária com predomínio de sulfato de cálcio, já que as argamassas FGA(550°C/4) e FGA(650°C/4h) apresentam como principal produto cristalino a etringita. A formação de etringita pode ter assegurado que o produto tenha se tornado resistente em água, já que a etringita absorve água, e esta, pode ser liberada de forma gradativa para a formação de novos hidratatos. Distintas morfologias de etringita foram reparadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV)

realizada nas argamassas autonivelantes com 28 dias de cura. A morfologia variou segundo o tipo de sulfato de cálcio utilizado na produção de argamassa, sendo hastes curtas com os sulfatos de solubilização rápida, FG REF e Hemidrato  $\beta$ , e hastes finas como agulhas quando se utilizou FGA.

Nos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland notou-se que uma alta relação Sulfato de Cálcio/Cimento Portland pode acarretar em degradação por fissuração e expansão. A relação máxima limite identificada é igual a 0,30. Notou-se que a expansão é dependente do tipo de sulfato de cálcio que compõe a mistura, o Hemidrato  $\beta$  apresenta características expansivas e essas são minimizadas quando se utiliza FGA obtida em alta temperatura. O tipo de cristal formado tem essencial influência na fissuração evidenciada, sendo resultado de um tipo de etringita denominada de massiva. Diferente da etringita observada em amostras sem fissuração que tem morfologia de cristais longos e finos em torno do cimento. O balanço de massa realizado comprovou que a fissuração deve-se à morfologia dos cristais não sendo resultante da quantidade de etringita formada.

Misturas com predomínio de cimento Portland em geral não sofrem degradação pela ação da água já que são ricas em C-S-H sendo que este composto hidratado contribui para a geração de uma matriz resistente e com cristais intertravados. Um filme de C-S-H cobre os cristais de di-hidrato (CAMARINI e MILITO, 2011). Contudo, quando se utilizou FG REF e Hemidrato Beta os compostos hidratados não foram capazes de conter a dissolução desses sulfatos de cálcio.

Quanto às propriedades de transporte, a absorção de água por capilaridade é maior nas argamassas do sistema ternário de sulfato de cálcio em relação ao de cimento Portland. A máxima absorção para aquele com predomínio de sulfato de cálcio foi de  $85 \text{ cm}^3$  enquanto com predomínio de cimento Portland foi  $60 \text{ cm}^3$ . Menores volumes absorvidos foram medidos nas argamassas autonivelantes produzidas com FGAs em alta temperatura, tendo este desempenho relação com a porosidade desses materiais já que também apresentaram maiores resistências mecânicas. Menores porosidades resultam maiores resistências.

A sorptividade tem relação direta com o sulfato de cálcio utilizado e com o volume de líquido absorvido. Menores sorptividades foram identificadas em sulfatos produzidos em maiores temperaturas, independentemente do sistema aglomerante. Percebe-se também que quanto maior o teor de cimento Portland presente na mistura menor é o valor da

sorptividade. Quanto menor a sorptividade menor também é a porosidade.

A adsorção de vapor de água manteve o mesmo comportamento ao verificado com a absorção de água por capilaridade. Ocorreu maior adsorção nas argamassas autonivelantes com FG REF e Hemidrato Beta em relação às aquelas com FGA. Já, em relação ao percentual de cimento Portland nos sistemas, quanto maior maior também foi a adsorção obtida. A adsorção de vapor de água se relacionada com o tamanho de poro e, desta forma, pode-se presumir que ocorre uma maior quantidade de poros de menor diâmetro quando há maior teor de cimento Portland, assim sendo, a adsorção é maior e ocorre em inúmeros poros de pequeno diâmetro. Quando o teor de cimento Portland é zero, sistema binário de sulfato de cálcio, a adsorção é menor, resultado de poucos poros contudo de maior diâmetro.

Quanto à retração por secagem, não foi verificada maior retração nas argamassas autonivelantes de cimento Portland, já que os valores aos 28 dias foram muito próximos, independentemente do tipo de sistema ternário analisado. Houve expansão quando se utilizou Hemidrato Beta e também FG REF. A calcinação em alta temperatura para a produção da FGA beneficia menores valores de retração e praticamente anula o efeito de expansão. A expansão está totalmente associada ao tipo de morfologia dos cristais formados. Maior expansão é observada justamente nas amostras em que foi identificada a etringita do tipo massiva.

O tipo de sulfato de cálcio utilizado nas argamassas autonivelantes é influente na estabilidade dimensional dos materiais, já que maior empenamento (*curling*) foi medido nas argamassas autonivelantes produzidas com FG REF e Hemidrato Beta. Pode-se concluir que quanto maior a temperatura de obtenção do sulfato de cálcio menor o empenamento atingido. Misturas com maior teor de cimento Portland acarretam em maiores valores de empenamento. A fase aglomerante tem grande influência no empenamento obtido (SUPRENTANT, 2002). Misturas ricas em etringita permitem a compensação da retração por secagem minimizando o empenamento total, exemplo disto são as argamassas produzidas à base de sulfato de cálcio que apresentam menor empenamento. Os valores registrados de empenamento foram baixos, sendo no máximo 0,33mm e 0,58mm para os sistemas com predomínio de sulfato de cálcio e de cimento Portland, respectivamente. Como o empenamento é resultado da retração diferencial entre o topo e a parte inferior da argamassa disposta no

molde principalmente devido à retração por secagem, pode-se concluir que ocorre um menor gradiente de umidade nas argamassas com predomínio de sulfato de cálcio.

No ensaio de compatibilidade ambiental somente cálcio e ferro foram lixiviados dos monolíticos. A cinética de liberação do cálcio é distinta entre os sistemas ternários estudados. Quando com predomínio de sulfato de cálcio a liberação é crescente e constante ao longo do tempo. Nas argamassas ternárias de cimento Portland a liberação é baixa até a quarta extração no ensaio de tanque, sendo crescente a partir desse período. Os resultados de pH foram superiores a 7, sendo que após a terceira extração (2,25 dias) ocorre uma estabilização de seus valores, não havendo mais aumento. Em contrapartida, a condutividade elétrica apresenta maiores valores ao longo do tempo, sendo consequência de maior quantidade de íons diversos no extrato lixiviado.

## **6 CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A partir dos resultados obtidos e também do aprendizado adquirido sobre o assunto, as sugestões para os trabalhos que serão desenvolvidos futuramente são aqui listados:

- Avaliação de elementos radioativos na matéria-prima utilizada, fosfogesso, e também do produto formado, sendo a argamassa autonivelante.

- Viabilizar a exposição às intempéries de placas produzidas com as argamassas autonivelantes de sulfato de cálcio possibilitando a avaliação de sua durabilidade à longo prazo.

- Estudar por meio da porosimetria de intrusão de mercúrio o perfil poroso das argamassas autonivelantes anteriormente aos ensaio de degradação em água e comparar aos resultados posteriores aos ciclos de degradação, possibilitando visualizar alterações de porosidades em função da atuação da água.

- Estudar traços com predomínio de cimento Portland e incorporação de finos a fim de viabilizar sua produção em escala comercial.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004 - **Resíduos Sólidos** – Classificação, Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. NBR 10005 – **Lixiviação de resíduos** – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. NBR 10006 – **Solubilização de resíduos** – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. NBR 11768 – **Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos**. Rio de Janeiro, 2011.

\_\_\_\_\_. NBR 15261 – **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear)**. Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_\_. NBR 9997 – **Cimento aluminoso - Determinação da consistência normal e dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 1997.

\_\_\_\_\_. NBR 13847 – **Cimento aluminoso para uso em materiais refratários**. Rio de Janeiro, 2012.

AHS, M. S. Sorption scanning curves for hardened cementitious materials. **Construction and Building Materials**, volume 22, pp. 2228–2234, 2008.

AÏTCIN, P. C. **Concreto de Alto Desempenho**. Trad. Geraldo G. Serra. São Paulo, Ed. Pini, 2000, p. 667.

ALGER, M.S.M. **Polymer Science Dictionary**. New York: Elsevier Applied Science, 1989

ALVES, L. T. Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação.

Tese (doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC, Rio de Janeiro, 2006.

ANDRADE, L. B. Análise da influência da substituição do agregado miúdo natural por materiais granulares porosos residuais na fase plástica de concreto. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008, pp. 286.

BAUER, L.A.F. *Materiais de construção*. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC), 2001. 448 p.

BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A. B.. **Gipsita**. CT2005-122-00 Rio de Janeiro: CETEM-Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005. 23 p. Comunicação Técnica.

BRASIL. DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Mineral Brasileiro 2001: Gipsita**. Brasil: DNPM, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/gipsita.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2012.

BENSTED J.; BARNES, P. **Structure and Performance of Cements**. 2º edição, 2002.

BISHOP, M., BOTT, S.G., BARRON, A.R. A new mechanism for cement hydration inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris (methylen) triphosphonate. **Chemical Materials** 15, 3074-3088, 2003.

BISSONNETTE, B.; ATTIOGBE, E. K.; MILTENBERGER, M. A.; FORTIN, C. Drying shrinkage, curling, and joint opening of slabs-on-ground. *ACI Materials Journal*, 2007, vol. 104, nº3, pp. 259-267.

BONEN, D.; SARKAR, S. L. The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss. *Cement and Concrete Research*, 1995, v. 25, n. 7, p. 1423-1434.

CALISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª edição. Editora Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CAMARINI, G.; MILITO, J. A. Gypsum hemihydrate-cement blends to improve renderings durability. *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25, pp. 4121–4125.

CANUT, Mariana Moreira Cavalcanti. Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção. Dissertação. Universidade Federal de Minas Gerais. 2006, pp 154.

CANUT, M. M. C.; JACOMINO, V. M. F; BRATVEIT, K.; MAGALHÃES GOMES, A; YOSHIDA, M. I. Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries. *Materials Characterization*, 2008, vol. 59, pp 365-373.

CSTB 2005 Avis technique 12/05-1455 Chape fluide à base de sulfate de calcium. 2008, 16 p.

CARRASCO, L. F; VÁZQUEZ, E. Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate. **Fuel**, 88, 1533-1538, 2009.

CASTRO, A. L. Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia de concretos de alto desempenho. Universidade de São Paulo. Tese de doutorado. pp. 334, 2007.

CAVALCANTE, L. F.; ANJOS, I.; BARRETO, C M. Solubilização do gesso em água medida pela condutividade elétrica e concentração de cálcio mais magnésio. **Revista Agropecuária Técnica**, vol. 8, 1987.

CCAA. Curling of concrete slabs. Cement concrete and aggregates Australia, 2006. Disponível em [sur : <http://www.ccaa.com.au/publications/pdf/Curling.pdf>](http://www.ccaa.com.au/publications/pdf/Curling.pdf) (Consulta em dezembro 2009).

DALGLEISH, B.J.; GHOSE, A. JENNINGS, H.M.; PRATT, P.L. **Science Ceramic** 11, 297, 1982.

DE LARRARD, F.; FERRARIS, C. F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material. **Materials and Structures**, 1998, volume 31, pp. 494-498.

DECROIX, F. ; COLOMBET, P. ; GRELAUD, J. P ; PASQUIER, M.; PERA, J.; AMBROISE, J. Curling reduction in thin self levelling mortar overlays. **In** : SEIDLER P. 5th International Colloquium - Industrial Floors 03, January 2003, Rodalben/Pfalz (Alemanha). Ostfilden (Alemanha) : Technische Akademie Esslingen, 2003, pp.659-663 (Vol. I).

DEGIRMENCI, N. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. **Construction and Building Materials**, 2008, vol. 22, pp. 1857–1862.

DINIZ, J. Z. F.; FERNANDES, J. F; KUPERMAN, S. C. Retração e fluência. **In: Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. Organizador: ISAIA, G. C. IBRACON, 1 ed., vol. 1, 2011.

DRANSFIELD, J. Admixtures for concrete, mortar and grout. **In: Advanced Concrete Technology Set**, Volume 3, 2003, pp. 3-36.

DOMONE, P. L. J. YONGMO, X. Y. BANFILL, P. F. G. Developments of the two-point workability test for high-performance concrete. **Magazine of Concrete Research**, volume 51 (3), 1999, pp. 171–179.

EDEN, N.B.; BAILEY, J.E. Effect of polymer modification on the mechanical properties of calcium silicate and calcium aluminate cements. **In: International Congress on the Chemistry of cement**, 8., 1986, Rio de Janeiro. Proceedings ... Rio de Janeiro: FINEP, 1986. v. 4, p. 163-169.

EDMEADES, R.M.; HEWLETT, P.C. Cement admixtures. **In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4th ed. London: Arnold, 2003, pp. 841-905.

EFNARC. Guidelines for viscosity modifying admixtures for concrete, 12 pp, 2006.

EISENBUD, M. **Environmental Radioactivity**. Orlando, Academic Press, 1987.

EL HAJJOUJI, A.; MURAT, M. Strength development and hydrate formation rate: Investigation on Anidrita binders. **Cement and Concrete Research**, 1987, vol. 17, pp. 814 - 822.

EMOTO, T.; BIER, T. A. Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics. **Cement and Concrete Research**, 2007, volume 37, pp. 647- 654.

ESPING O. Early age properties of self-compacting concrete - Effects of fine aggregate and limestone filler. 2007. 206 f. Thesis (PhD) – Chalmers University of Technology, Göteborg.

EVJU, C.; HANSEN, S.. Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland and  $\beta$ -calcium sulfate hemihydrate. **Cement and Concrete Research** 31, 257-261, 2001.

EVJU, C.; HANSEN, S.. The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with  $\beta$  – hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate. **Cement and Concrete Research** 35, pp. 2310-2321, 2005.

FERRARIS, C. F. Measurement of rheological properties of high performance concrete: state of the art report . **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, volume 104, n. 5, pp. 461-478, 1999.

GARCIA, J. R., OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, 2007, vol. 53, pp. 42-56.

GARG, M. JAIN, N. SINGH, M. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders. **Construction and Building Materials**, vol. 23, 2009, pp. 3138–3143.

GILLIOT, C. Les chapes fluids, points de surveillance et prescriptions particulières de mise en oeuvre. **In:** BATIMAT 2009 – Conférences du Forum et Developpement Durable. Paris, France, 2009.

GOMES, P. C. C. Optmization and characterization of high-strength self-compacting concrete. 2002. 139p. Tese de doutorado, Escola Técnica Superior D'Enginyers de Camis, Canals I Ports de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

GEORGIN, J.F.; AMBROISE, J.; PÉRA, J.; REYNOUARD, J.M. Development of self-leveling screed based on calcium sulfoaluminate cement: Modelling of curling due to drying. **Cement and Concrete Composites** 30, 769–778, 2008.

HARTMANN, C. T.; HELENE, P. Avaliação de aditivos superplastificantes base policarboxilatos destinados a concretos de cimento Portland. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. 22p. São Paulo: EPUSP, 2003.

HARTMANN, C.; JEKNAVORIAN, A.; SILVA, D.; BENINI, H.; Aditivos químicos para concretos e cimentos. **In: Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações.** Organizador: ISAIA, G. C. IBRACON, 1 ed., vol. 1, 2011.

HEIRMAN, G.; VANDEWALLE, L.; VAN GEMERT, D.; WALLEVIK, O. Integration approach of the Couette inverse problem of powder type self-compacting concrete in a widegap concentric cylinder rheometer. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2008, volume 153, pp. 93-103.

HINCAPIÉ, A. M. Efeito de substâncias retardadoras de pega nas propriedades do gesso de construção. São Paulo, 1997. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Gesso de Construção Civil. **In: Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais.** Organizador: ISAIA, G. C. IBRACON, 2007.

KIGHELMAN, J. Hydration and Structure Development of Ternary Binder System as used in Self-Levelling Compounds. Tese. Lausanne : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2007, 224 p.

KURYATNYK T., Insensibilisation à l'eau des misturas à base de sulfate de calcium par ajout de clinker sulfo-alumineux. Tese. Lyon : INSA de Lyon, 2007, pp. 246.

KURYATNYK, T.; ANGULSKI DA LUZ, C.; AMBROISE, J. PERA, J. Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder. Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 160, pp. 681–687.

LAMBERET T., Durability of ternary binders based on Portland Cement, Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulfate. Tese. Lausanne : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005, 237 p.

LANZÓN, M. GARCÍA-RUIZ, P. A. Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters. **Construction and Building Materials**, vol. 28, 2011, pp. 506-511.

LE BIHAN, T., Etude du comportement des chapes autonivelantes en ciment sulfo-alumineux : outils expérimentaux et de modélisation. Tese. Lyon : INSA de Lyon, 2010, pp 193.

LEEMANN, A.; WINNEFELD, F. The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete. **Cemente and Concrete Composites**, n. 29, p. 341-349, 2007.

LUZ, Caroline Angulski da. Comportamento do cimento sulfo-aluminoso (CSA) e da cinza pesada (CZP) no tratamento de resíduos: fosfogesso e lodo galvânico. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005, pp. 268.

MANRICH, S.; PESSAN, L. A.; Reologia: conceitos básicos. São Carlos: Gráfica UFSCar, 1987.

MARTINS, E. J. Procedimento para dosagem de pastas para argamassa auto-nivelante. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná – UFPR, 140 páginas, 2009.

MARTYS, N. S. ; FERRARIS, C. F. Capillary transport in mortars and concrete. **Cement and Concrete Research**, n. 27, p. 747-760, 1997.

MATUSINOVIC, T. SIPUSIC, J. VRBOS. Porosity-strength relation in calcium aluminate cement pastes. **Cement and Concrete Research** 33, 1801-1806, 2003.

MAZZILLI, B., PALMIRO, V., SAUEIA, C., NISTI, M. B. Radiochemical of Brazilian phosphogypsum. Journal of Environmental Radioactivity 49, 113-122, 2000.

MEHTA, P.K. Scanning electron micrographic studies of ettringite formation. **Cement and Concrete Research** 6, 169-182, 1976.

MANZELLO, S.; PARK, S. H.; MIZUKAMI, T.; BENTZ, D. P. Measurement of thermal properties of gypsum board at elevated temperatures. In: **Fifth International Conference Structures in Fire - SiF'08**. Singapura, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J. Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais. São Paulo. Ed. PINI, 1994.

MELO, K. A. **Contribuição à dosagem de concreto auto-adensável com adição de fíler calcário**. Florianópolis, 2005. 183p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil - PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F. Concrete. New Jersey, Prentice-Hall, Inc. 1981.

MURAT M. Structure, cristalochimie, et réactivité des sulfates de calcium. In : Compte-rendu du Colloque International de la R.I.L.E.M. 25-27 mai 1977, Saint-Remy-Les-Chevreuse, France, pp. 61 – 167.



MURAT M., Structure cristalochimie et réactivité des Sulfates de Calcium. **In** : Compte-rendu du Colloque International de la R.I.L.E.M. 25-27 mai 1977, Saint-Remy-Les-Chevreuse, France, pp. 59 - 173.

MURAT M., KARMAZSIN E., Cinétique d'hydratation des sulfates de calcium sémi-hydratés. Essai d'interprétation des courbes « Vitesse – degré d'avancement ». **In** : Compte-rendu du Colloque International de la R.I.L.E.M. 25-27 mai 1977, Saint-Remy-Les-Chevreuse, France, pp. 217 - 236.

NEN 7375. Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials determination of leaching or inorganic components with the diffusion test. The tank test. 2005.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Ed. Pini, 2ª edição. São Paulo, 1997. 828 p.

O'CONNOR, S.M.; GEHRKE, S.H. Particle size distribution analysis as a characterization method for gel particles produced in suspension reactors. *Polymer*, v. 42, p. 1541-1546, 2001.

ODLER, I. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4th edition, Ed. Peter C. Hewlett, p. 241-271, 1998.

OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B. Caracterização mineralógica de minérios brasileiros de gipsita. Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia. COAM – XIX ENTMME – Recife, Pernambuco, 2002. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-173-00.pdf>>. Acesso em março 2013.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., MENEGAZZO, B. A., PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e comportamento reológico de concretos refratários ultra-baixo teor de cimento no sistema  $Al_2O_3$ -SiC-SiO<sub>2</sub>-C. *Cerâmica*, 2003, vol. 49, n. 309.

ONISHI, K.; BIER, T. A. Investigation into relations among technological properties, hydration kinetics and early age hydration of

self-leveling underlayments. *Cement and Concrete Research* 40, 1034-1040, 2010.

PEYSSON S. Contribution à l'étude de la Stabilisation de Déchets par du Ciment Sulfoalumineux. Thèse. Lyon : INSA de Lyon, 2005, 261 p.

PÉRA, J; AMBROISE, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* 34, 671–676, 2004.

PERIUS, G.. Influência das propriedades físicas de agregados reciclados sobre a retração por secagem em concreto auto-adensável. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. 2009, pp 127.

PILEGGI, R. G. Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários. Tese. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2001, pp. 187.

POWERS, T.C. The thermodynamics of volume change and creep. **Matériaux et Constructions**, v. 1, n. 6, p. 487-507, 1968.

PRUDÊNCIO, L. R. Concreto Projetado. **In: Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. Organizador: ISAIA, G. C. IBRACON, 2007.

RAMACHANDRAN, V. S. ; LOWERY, M.S. Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement. **Thermochimica Acta**, 195, 373-387, 1992.

RAEDER, M. F. Caracterização do cimento aluminoso e sua aplicação em concretos de alta resistência. Dissertação. Universidade Federal do Paraná. 2005.

ROMANO, R. C. O.; CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G. Propriedades do concreto no estado fresco. **In: Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. Organizador: ISAIA, G. C. IBRACON, 1 ed., vol. 1, 2011.

ROUSSEL, N.; LE ROY, R. The Marsh cone: a test or a rheological apparatus? *Cement and Concrete Research* 35, n 5, 823-830, 2005.

SANTOS, F. I. G. Avaliação Das propriedades higrotérmicas das argamassas: estudo de caso com as cinzas pesadas. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. 2006, pp 185.

SANTOS, F. I. G., ROCHA, J. C., CHERIAF, M. Influência da cinza pesada empregada em substituição ao agregado natural nos mecanismos de transferência de umidade em argamassas. Matéria, Rio de Janeiro, volume 12, n° 2, pp. 253-268, 2007.

SAUEIA, C. H. R., MAZZILLI, B. P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. Journal of Environmental Radioactivity 89, 229-239, 2006.

SCHAEFER, C. O. Avaliação dos metais pesados presentes nos agregados reciclados de resíduos da construção e demolição (RCD) e influência no potencial de lixiviação de matrizes cimentícias. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. 2007, pp 218.

SCHAEFER, C. O.; ROCHA, J. C.; MALIK, C. Valorização de fontes de sulfato de cálcio em argamassas fluidas autonivelantes. In: **XIII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído – ENTAC**. Canela-RS, 2010.

SCHRADER, E. K.; LANKARD, D. R. Inspection and Analysis of Curl in Steel Fiber Reinforced Concrete (SFRC) Airfield Pavements. Bekaert Steel Wire Corp., Pittsburgh, April 13, 1983.

SCRIVENER K. L. Historical and Present Day Applications of Calcium Aluminate Cements **In:** International Conference on Calcium Aluminate Cements (CAC). Edinburgh, UK, 2001.

SCRIVENER, K. L.; CABIRON, J-L.; LETOURNEUX, R. High-performance concretes form calcium aluminate cements. Cement and Concrete Research, 1999, vol. 29, pp. 1215-1223.

SCHAEFER, C. O. Avaliação dos metais pesados presentes nos agregados reciclados de resíduos da construção e demolição (RCD) e sua influência no potencial de lixiviação de matrizes cimentícias. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. 2007. pp 218.

SHED, W.; ZHOU, M.; ZHAO, Q. Study on limw-fly ash-phosphogypsum binder. *Construction and Building Materials*, 2007, vol. 21, pp. 1480-1485.

SIEVERT, T.; WOLTER, A.; SINGH, N. B. Hydratation of Anidrita of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ ) in a ball mill. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, pp. 623 - 630.

SINGH, M. Influence of blended gypsum on the properties of Portland cement and Portland slg cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, pp. 1185 - 1188.

SINGH, M. GARG, M. Activation of gypsum Anidrita-slag mixtures. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, 1995, pp. 332 - 338.

SINGH, M. GARG, M. Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gupsum binder. *Cement and Concrete Research*, vol. 26, 1996, pp. 449 - 456.

SINGH, M. GARG, M. Making of Anidrita cement from waste gypsum. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, pp. 571 - 577.

SINGH, N. B., MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007, vol. 53, pp. 57 e 77.

SINGH, M.; GARG, M.; REHSI, S. S. Durability of phosphogypsum based water-resistant anhydrite binder. *Cement and Concrete Research*, vol. 20, pp. 271-276, 1990.

SINGH, M.; GARG, M.; VERMA, C. L.; HANDA, S. K.; KUMAR, R. An improved process for the purification of phosphogypsum. *Construction and Building Materials*, vol. 10, pp. 597-600, 1996.

SMADI, M. M.; Haddad, R. H. AKOUR, A. M. Potential use of phosphogypsum in concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1419–1425, 1999.

SUPRENANT, B. Why slabs curl, Part I. *Concrete International*, 2002, vol. 24, n°3, pp. 56-61. Why slabs curl, Part II. *Concrete International*, 2002, vol. 24, n°4, pp. 59-64.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Thomas Telford, 2ed, London, 1997.

TATTERSALL, G. H.; BANFILL, P. F.G. *The rheology of fresh concrete*. London: Pitman, 1983. 347p.

TAZAWA, E. MIYAZAWA, S. KASAI, T. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25, n. 2, pp. 288-292, 1995.

TOSUN, K.; BARADAN, B. Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion. **Cement and Concrete Composites**, vol. 32, pp. 271-280, 2010.

WALLEVIK, O. H.; WALLEVIK, J. E. Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. **Cement and Concrete Research**, 2011, vol. 41, pp. 1279 - 1288.

XU, L.; WANG, P.; ZHANG, G. Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures. **Construction and Building Materials**, vol. 31, pp. 347-352, 2012.

YAHIA, A.; KHAYAT, K. H. Applicability of rheological models to high-performance grouts containing supplementary cementitious materials and viscosity enhancing admixture. **Materials and Structures**, volume 36, n. 260, pp. 402-412, 2003.

ZHOU, Q. GLASSER, F. P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C. **Cement and Concrete Research**, 2001, vol. 31, pp. 1333 - 1339.

ZHOU, Q. LACHOWSKI, E. E. GLASSER, F. P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. **Cement and Concrete Research**, 2004, vol. 34, pp. 703 - 710.

## APÊNDICE 1 – Condutividade elétrica

A Tabela 75 abaixo apresenta os valores de condutividade elétrica (mS/cm) obtidos em todos os extratos do ensaio de solubilidade realizado nos sulfatos de cálcio estudados.

**Tabela 75 – Valores de condutibilidade elétrica medidos ao longo do ensaio de solubilidade**

<b>Amostra</b>	<b>FG REF</b>					
<b>Período (dias)/ g de sulfato</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>62</b>
2g	1383,7	1152,8	1556,0	1502,5	1489,9	1488,4
4g	1959,4	1303,5	1839,0	1950,6	1925,5	1922,4
6g	2016,0	1484,5	1972,9	1951,3	1927,2	1925,7
8g	2030,0	1585,8	2080,0	1949,9	1925,7	1925,9
10g	2036,0	1640,4	2159,0	1945,7	1917,8	1921,1
<b>Amostra</b>	<b>Hemidrato Beta</b>					
<b>Período (dias)/ g de sulfato</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>62</b>
2g	1333,6	1443,5	1578,2	1600,2	1553,1	1498,0
4g	1944,3	2035,0	2132,0	2059,0	2084,0	2005,0
6g	2012,0	2035,0	2135,0	2052,0	2009,0	1999,3
8g	2048,0	2042,0	2136,0	2153,0	2081,0	1996,6
10g	2081,0	2152,0	2138,0	2052,0	2023,0	1997,8
<b>Amostra</b>	<b>350°C/4h</b>					
<b>Período (dias)/ g de sulfato</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>62</b>
2g	1260,8	1533,3	1552,7	1506,7	1624,5	1620,7
4g	1932,0	2033,0	2008,0	1951,0	2079,0	2024,7
6g	2375,0	2461,0	2364,0	2226,0	2361,0	2357,4
8g	2782,0	2880,0	2409,0	2230,0	2319,0	2321,8
10g	3354,0	3192,0	2140,0	2009,0	2097,0	2094,0

<b>Amostra</b>	<b>450°C/4h</b>					
<b>Período (dias)/ g de sulfato</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>62</b>
2g	1397,9	1565,6	1596,8	1556,9	1696,3	1695,5
4g	1706,6	1893,6	1882,1	1823,7	1967,9	1967,1
6g	2014,0	2227,0	2142,0	2068,0	2172,0	2177,6
8g	2030,0	2263,0	2181,0	2099,0	2219,0	2203,4
10g	2062,0	2352,0	2268,0	2175,0	2289,0	2288,4
<b>Amostra</b>	<b>550°C/4h</b>					
<b>Período (dias)/ g de sulfato</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>62</b>
2g	1085,6	1308,7	1497,5	1662,8	1709,7	1773,5
4g	1333,2	1592,3	1839,0	1937,7	1968,7	2018,0
6g	1437,8	1735,7	1972,9	2067,0	2073,0	2098,0
8g	1576,2	1828,0	2080,0	2160,0	2164,0	2160,0
10g	1696,9	1936,5	2159,0	2234,0	2208,0	2189,0
<b>Amostra</b>	<b>650°C/4h</b>					
<b>Período (dias)/ g de sulfato</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>62</b>
2g	951,8	1482,3	1384,5	1491,4	1579,7	1580,2
4g	1056,0	2040,0	1535,2	1680,9	1775,3	1778,2
6g	1237,7	2050,0	1707,9	1818,1	1893,4	1891,4
8g	1323,0	2061,0	1756,2	1862,7	1945,5	1944,3
10g	1400,5	2070,0	1818,2	1914,7	1980,2	1977,8



## APÊNDICE 2 – Estudos exploratórios de viabilidade

### 1. SISTEMAS BINÁRIOS

Os sistemas binários são compostos predominantemente por sulfato de cálcio como principal aglomerante e secundariamente cimento Portland ou Aluminoso. As relações Sulfato de Cálcio/Cimento estudadas foram 75/25 e 70/30, em massa. Em algumas dosagens foram utilizados como ativadores sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e cal hidratada.

#### 1.1 INFLUÊNCIA DOS ATIVADORES SULFATO DE POTÁSSIO E CAL HIDRATADA

O estudo de viabilidade iniciou com o fosfogesso in natura (FG REF) e FGA(350°C/2h). O proporcionamento dos materiais utilizados para a produção das argamassas autonivelantes está apresentado na Tabela 76.

A dosagem utilizada manteve a relação sulfato de cálcio/cimento aluminoso igual a 75/25. Foram utilizados como ativadores sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e cal hidratada.

Como o intuito do estudo foi verificar a influência dos ativadores foram produzidas 3 misturas para cada sulfato de cálcio, sendo uma mistura sem ativador, a segunda mistura somente com  $K_2SO_4$  e a terceira com ambos,  $K_2SO_4$  e cal hidratada. O proporcionamento dos ativadores baseou-se em estudos preliminares realizado no período do estágio de doutorado realizado no INSA, França.

**Tabela 76 – Proporcionamento dos materiais nos sistemas binários (g)**

Massa (g)						
Sulfato de cálcio	FG RF			FGA(350°C/2h)		
Areia natural	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Sulfato de cálcio	450	450	450	450	450	450
Aluminoso	150	150	150	150	150	150
Policarboxilato	1%	1%	1%	1%	1%	1%
Cal Hidratada	-	-	6	-	-	6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	6	6	-	6	6
Modificador de viscosidade	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
a/a	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60

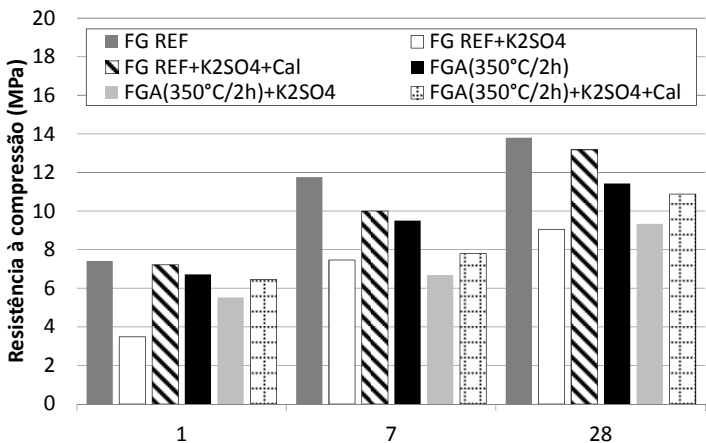
A Figura 206 e a Tabela 77 apresentam os resultados de resistência mecânica das argamassas autonivelantes. Foram produzidos três corpos de prova prismáticos gerando, desta forma, uma média de três (n=3) resultados para a resistência à tração na flexão e seis (n=6) resultados para a resistência à compressão.

Os valores de resistência à compressão foram baixos, sendo inferiores a 8 MPa com 1 dia. Não se verificou ganho de resistência em função da utilização dos ativadores (Figura 206). Verifica-se que não há ganho significativo de resistência dos 7 aos 28 dias.

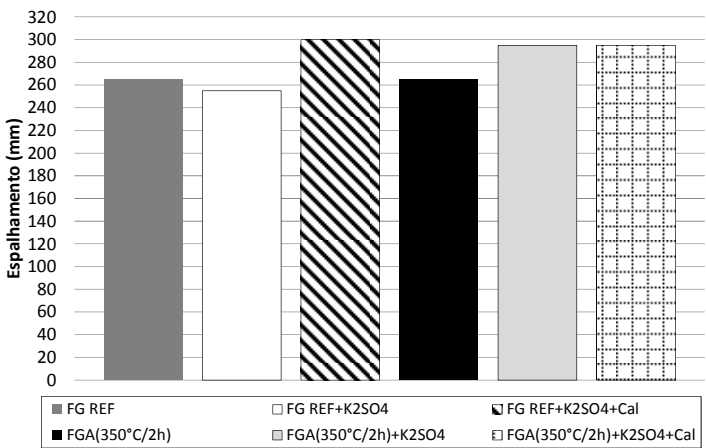
Os ativadores não tiveram influência negativa no espalhamento. A faixa de espalhamento manteve-se entre 250 e 300 mm (Figura 207). Verificou-se uma leve segregação na dosagem com FG REF.

**Tabela 77 – Valores de resistência à tração na flexão (MPa) (n = 3)**

Amostra	1 dia	7 dias	28 dias
FG REF	2,72	3,92	3,95
FG REF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,52	3,40	3,44
FG REF + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Cal	2,78	3,22	4,33
FGA(350°C/2h)	2,54	3,02	3,54
FGA(350°C/2h) + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,11	2,00	2,66
FGA(350°C/2h) + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Cal	2,44	2,44	3,52



**Figura 206 – Influência dos ativadores K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e cal hidratada na resistência à compressão (n = 6)**



**Figura 207 - Influência dos ativadores K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e cal hidratada no espalhamento**

### 1.2 INFLUÊNCIA DO TIPO DE CIMENTO

A partir dos resultados do estudo anterior, constatou-se pouca influência dos ativadores no ganho de resistência, assim sendo, foram

proporcionadas misturas sem a utilização de  $K_2SO_4$  e cal hidratada. Para o estudo foi mantida a relação sulfato de cálcio/cimento igual a 75/25, entretanto testando dois tipos de cimento: Portland CP II-F e Aluminoso. O proporcionamento dos materiais utilizados está na

Tabela 78.

Foram produzidos três corpos de prova prismáticos produzindo um valor médio de três ( $n=3$ ) resultados para a resistência à tração na flexão e seis ( $n=6$ ) resultados para a resistência à compressão.

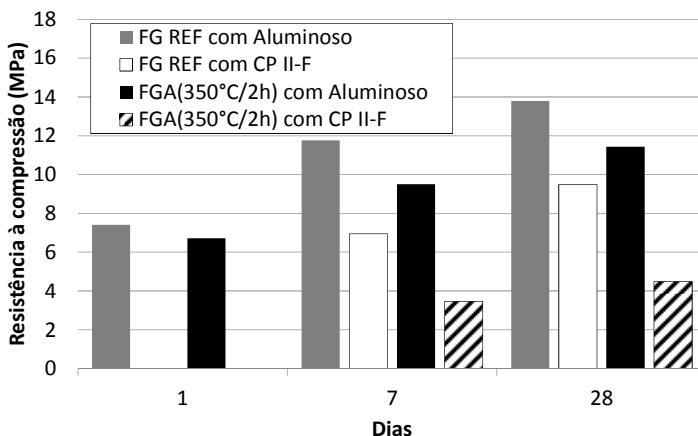
**Tabela 78 – Proporcionamento dos materiais (g)**

Sulfato de cálcio	Massa (g)			
	FG REF		FGA(350°C/2h)	
Areia natural	1200	1200	1200	1200
Sulfato de cálcio	450	450	450	450
Aluminoso	150	-	150	-
CP II-F	-	150	-	150
Policarboxilato	1%	1%	1%	1%
Modificador de viscosidade	0,2	0,2	0,2	0,2
a/c	0,60	0,60	0,60	0,60

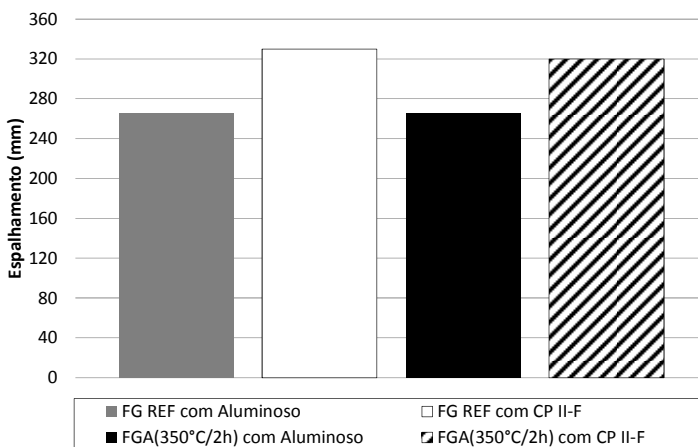
Na **Tabela 79** estão os valores da resistência à tração na flexão em função do tipo de cimento utilizado. As misturas com cimento CP II-F não apresentaram bom desempenho mecânico. Quando foi utilizado o CP II-F não houve resistência mecânica (Figura 208) com idade de 1 dia. Não ocorreu melhora no desempenho mecânico nas argamassas autonivelantes produzidas com FGA(350°C/2h) em relação àquelas com FG REF. Percebe-se que, em dosagens binárias, melhor desempenho mecânico ocorre quando da utilização de cimento aluminoso. O espalhamento esteve entre 260 e 320 mm, Figura 209.

**Tabela 79 – Tração na flexão (MPa) (n = 3)**

Amostra	1 dia	7 dias	28 dias
FG REF com Aluminoso	2,72	3,92	3,92
FG REF com CP II-F	-	2,52	3,55
FGA(350°C/2h) com Aluminoso	2,54	3,02	3,54
FGA(350°C/2h) com CP II-F	-	1,88	2,26



**Figura 208 – Influência do tipo de cimento na resistência à compressão. Dosagem 75/25 (n=6)**



**Figura 209 – Influência do tipo de cimento no espalhamento. Dosagem: 75/25**

### 1.3 INFLUÊNCIA DA DOSAGEM EM CIMENTO ALUMINOSO

Constatou-se no estudo precedente que o tipo de cimento exerce influência no desempenho mecânico das argamassas autonivelantes.

Obtiveram-se melhores resistências mecânicas nas dosagens binárias com cimento Aluminoso. Em razão disso, aumentou-se o percentual de cimento aluminoso para 30%. Desta forma, com finalidade comparativa preparou-se argamassa autonivelante com relação sulfato de cálcio/cimento Aluminoso igual a 70/30. Ainda, com o intuito de melhoria de desempenho mecânico foram utilizados nas dosagens os ativadores  $K_2SO_4$  e cal hidratada. Como sulfato de cálcio, utilizou-se a FGA(350°C/2h). O proporcionamento dos materiais utilizados nas misturas estão relacionados na Tabela 80.

Foram produzidos três corpos de prova prismáticos gerando, desta forma, uma média de três ( $n=3$ ) resultados para a resistência à tração na flexão e seis ( $n=6$ ) resultados para a resistência à compressão.

A utilização de 30% em cimento Aluminoso trouxe melhorias no desempenho mecânico, apesar de não se ter atingido a meta de 10 MPa após um dia de cura ao ar em sala climatizada, o que foi obtido somente aos 7 dias (Figura 210). A resistência à tração na flexão (Tabela 81) não apresentou ganhos significativos quando do uso de 30% de cimento aluminoso.

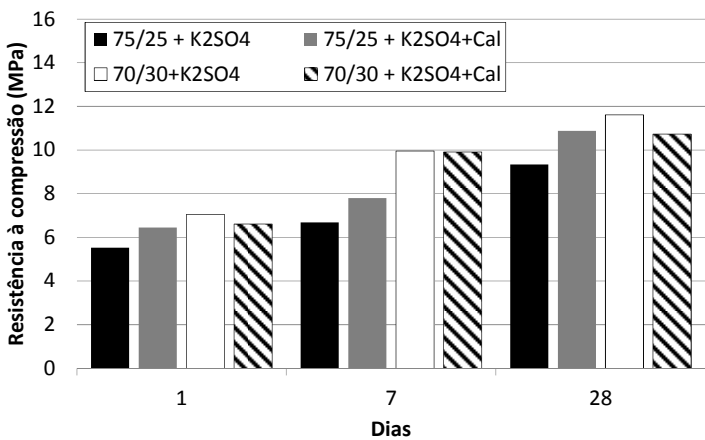
Na Figura 211 observa-se que a argamassa autonivelante mostrou-se bastante fluida, com espalhamento entre 295 e 300mm. Não ocorreu segregação.

**Tabela 80 – Proporcionamento em massa dos materiais utilizados (g)**

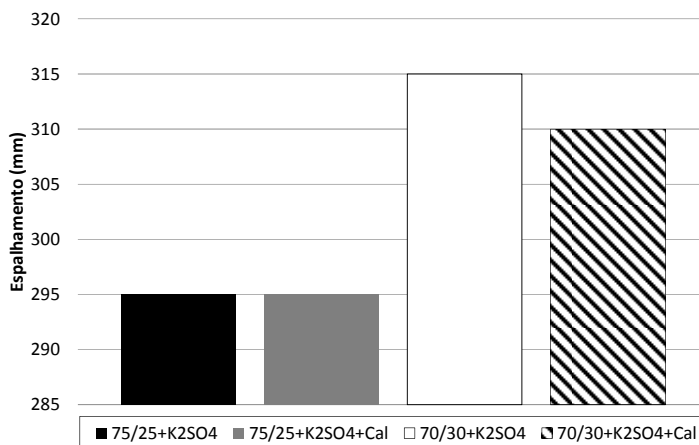
Materiais	Massa (g)			
	75/25		70/30	
Areia natural	1200	1200	1200	1200
FGA(350°C/2h)	450	450	450	450
Aluminoso	150	150	180	180
$K_2SO_4$	6	6	6	6
Cal	-	6	-	6
Policarboxilato	1%	1%	1%	1%
Modificador de viscosidade	0,2	0,2	0,2	0,2
a/a	0,60	0,60	0,60	0,60

**Tabela 81 – Valores de tração na flexão (MPa) (n = 3)**

Amostra	1 dia	7 dias	28 dias
75/25 + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,52	2,44	3,44
75/25 + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Cal	2,78	3,22	4,33
70/30 + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,29	2,55	2,96
70/30 + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Cal	2,66	2,96	4,18



**Figura 210 – Influência da dosagem em cimento Aluminoso na resistência à compressão. Dosagem 70/30. (n = 6)**



**Figura 211 – Influência da dosagem em cimento Aluminoso no espalhamento. Dosagem 70/30**

#### 1.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DA FGA

A fim de verificar a influência da temperatura de calcinação da FGA em período superior a 2 horas optou-se então por investir em temperaturas maiores de calcinação por período de 4 horas. As FGAs utilizadas nesta dosagem foram: FGA(350°C/4h), FGA(450°C/4h), FGA(550°C/4h), FGA(650°C/4h). Manteve-se a relação Sulfato de cálcio/cimento Aluminoso igual a 70/30.

Quanto maior a temperatura de calcinação da FGA utilizada na produção das argamassas autonivelantes maior a quantidade de aditivo superplastificante necessária para se conseguir o espalhamento ideal (mínimo 250-270mm), sendo efeito de sua maior superfície específica.



**Tabela 82 – Materiais utilizados nas argamassas autonivelantes (g)**

	Massa
Materiais	70/30
Areia natural	1200
Sulfato de cálcio	450
Aluminoso	150
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6
Cal	6
Policarboxilato	1 a 1,3%
Modificador de viscosidade	0,2
a/c	0,60

O aumento do período de calcinação de 2 para 4 horas traz benefícios no desenvolvimento da resistência mecânica. As FGAs 550°C/4h e 650°C/4h atingiram a resistência à compressão de 10 Mpa em 1 dia, as demais argamassas autonivelantes, com exceção da FG REF, chegaram a valores muito próximos do desejado, como mostrado na Figura 212. A resistência de tração na flexão teve valor máximo de 4,22 MPa aos 28 dias para a FGA(650°C/4h), Tabela 83.

O espalhamento manteve-se próximo a 300 mm (Figura 213).

**Tabela 83 – Valores de tração na flexão (MPa) (n = 3)**

Amostra	1 dia	7 dias	28 dias
FG REF	2,79	2,69	3,00
Hemidrato β	3,48	3,62	3,90
FGA(350°C/4h)	3,66	4,00	4,01
FGA(450°C/4h)	2,82	4,21	4,47
FGA(550°C/4h)	3,55	4,03	4,06
FGA(650°C/4h)	4,00	4,03	4,22

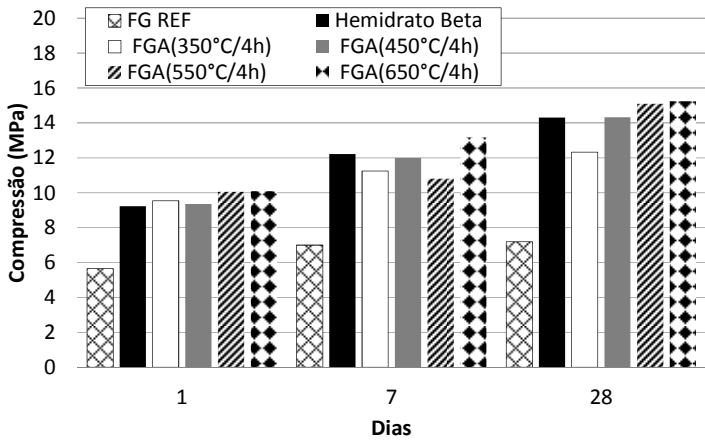


Figura 212 – Influência da temperatura de calcinação na resistência à compressão (n = 6)

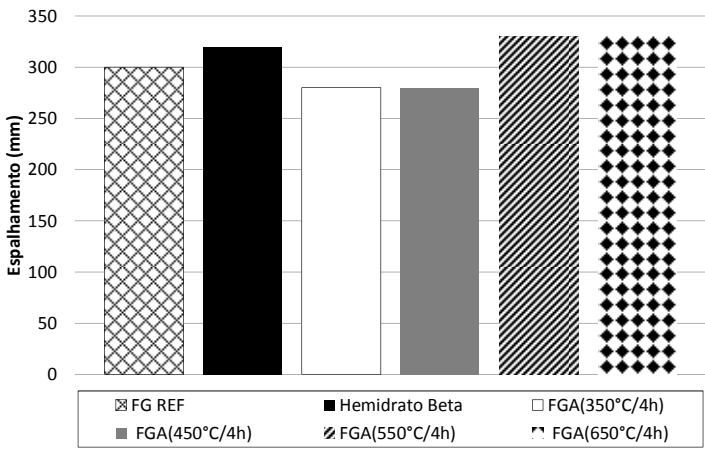


Figura 213 – Influência da temperatura de calcinação no espalhamento

2. SISTEMAS TERNÁRIOS

Foram desenvolvidos dois tipos de sistemas ternários, sendo um deles composto predominantemente por sulfato de cálcio como principal aglomerante e secundariamente por cimento Aluminoso contando com a

ativação do cimento Portland. A proporção de sulfato de cálcio, cimento Aluminoso e cimento Portland é 60, 25 e 15% respectivamente.

O segundo tipo de sistema ternário tem predomínio de cimento Portland como aglomerante majoritário. A relação de sulfato de cálcio, cimento Aluminoso e cimento Portland é 17, 25 e 58% respectivamente.

## 2.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

Nesta etapa do desenvolvimento de argamassas autonivelantes com predomínio de sulfato de cálcio, utilizou-se como ativador o cimento Portland CP II-F, formando-se dessa forma um sistema ternário de Sulfato de cálcio, cimento Aluminoso e cimento Portland, num percentual de 60, 25 e 15% respectivamente. Essa dosagem foi denominada de 60/25/15.

Foram utilizados como sulfato de cálcio: FG REF, Hemidrato Beta, FGA(350°C), FGA(450°C), FGA(550°C) e FGA(650°C). Os ensaios foram realizados utilizando as FGAs em dois períodos de calcinação 2 e 4 horas.

A Tabela 84 apresenta os materiais utilizados e seu proporcionamento. A relação água/aglomerante foi mantida em 0,6.

Foram produzidos 3 corpos de prova prismáticos resultando em uma média de 3 valores para o desempenho da tração na flexão e 6 valores para a resistência à compressão.

**Tabela 84 – Proporcionamento dos materiais utilizados na dosagem ternária com predomínio de sulfato de cálcio (g)**

Sistema ternário com predomínio de sulfato de cálcio				
Proporção Sulfato de cálcio/Cimento aluminoso/Cimento Portland 60/25/15				
Nº	Material	Quantidade (g)	Policarboxilato (%)	Modificador viscosidade (g)
	Areia	1200		
	Sulfato de cálcio:			
1	FG	360	1,15	0,22
2	Hemidrato $\beta$	360	1,15	0,22
3	FGA(350°C/2h)	360	1,15	0,22
4	FGA(450°C/2h)	360	1,15	0,22
5	FGA(550°C/2h)	360	1,15	0,22
6	FGA(650°C/2h)	360	1,15	0,22
	Cimento Aluminoso	150		
	CP II-F	90		
	a/a	0,6		
Nº	Material	Quantidade (g)	Policarboxilato (%)	Modificador viscosidade (g)
	Areia	1200		
	Sulfato de cálcio:			
7	FGA(350°C/4h)	360	1,3	0,22
8	FGA(450°C/4h)	360	1,3	0,22
9	FGA(550°C/4h)	360	1,3	0,22
10	FGA(650°C/4h)	360	1,3	0,22
	Cimento Aluminoso	150		
	CP II-F	90		
	a/a	0,6		

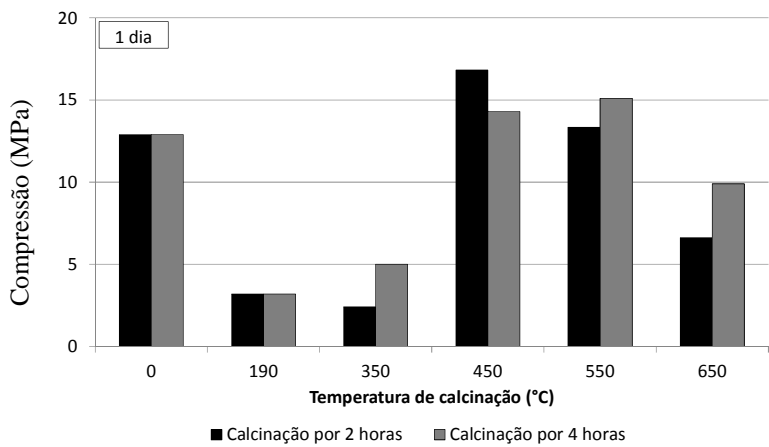
A Figura 214, Figura 215 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 7 dias de cura e Figura 216 mostra que a temperatura e o período de calcinação para obtenção da FGA são fatores fundamentais no desempenho mecânico das

argamassas autonivelantes. Maiores resistências à compressão foram obtidas quando a calcinação das FGAs foi conduzida por maior período. De forma geral, na calcinação durante 4 horas, tendo como exceção a argamassa autonivelante Hemidrato  $\beta$  e a FGA(350°C/4h), todas mostraram resistência à compressão mínima de 10 MPa com 1 dia de cura. Aos 28 dias, maiores resistências foram obtidas nas 3 maiores temperaturas de calcinação por período de 4 horas, atingindo valores superiores à 20 MPa (Figura 216). Constatou-se também nesta etapa, que o cimento Portland é eficaz na ativação do sistema, auxiliando no desempenho mecânico das argamassas autonivelantes ternárias.

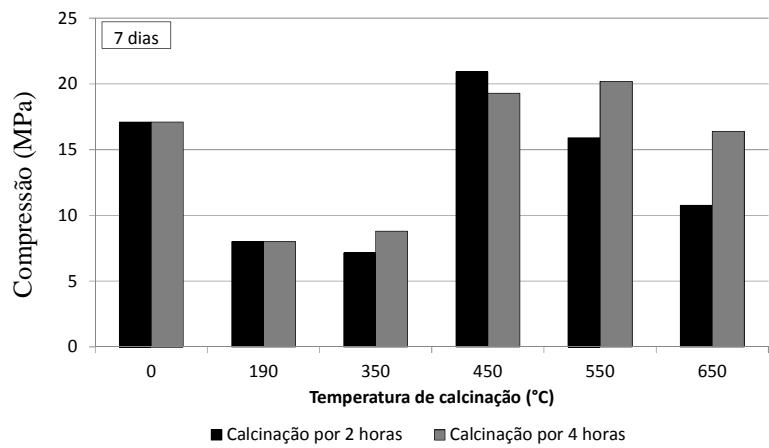
Somente a argamassa FGA(350°C/4h) não apresentou resistência à tração na flexão de 4 MPa aos 28 dias conforme requisito do Aviso técnico 12/05 – 1455 do CSTB. Todas as demais mostraram valores de resistência à tração na flexão superior a 4 MPa (Tabela 85).

**Tabela 85 – Resultados da tração na flexão (MPa) (n = 3)**

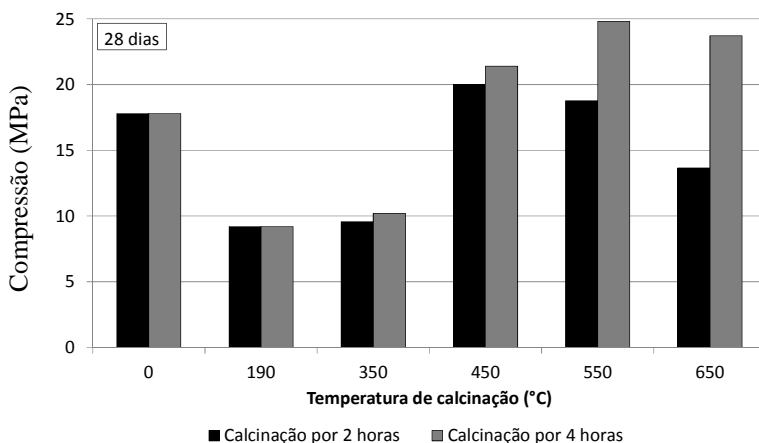
Idade	1 dia	7 dias	28 dias	1 dia	7 dias	28 dias
Amostra						
FG REF	3,74	4,00	4,30			
Hemidrato $\beta$	2,40	2,92	3,10			
	2 horas			4 horas		
FGA(350°C)	3,02	3,53	3,66	3,02	3,03	3,20
FGA(450°C)	4,08	4,14	4,16	4,13	4,15	4,20
FGA(550°C)	4,26	4,24	4,41	4,60	4,60	4,68
FGA(650°C)	4,26	4,33	4,63	4,30	4,43	4,59



**Figura 214 – Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 1 dia de cura**

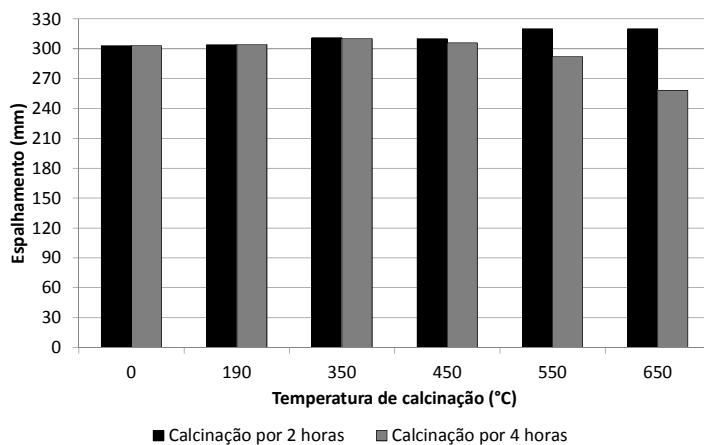


**Figura215 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 7 dias de cura**



**Figura 216 - Influência da temperatura e do período de calcinação na resistência à compressão com 28 dias de cura**

O espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de sulfato de cálcio estudadas manteve-se em próximo a 300 mm, sendo exceção a argamassa FGA(650°C/4h) (Figura 217). Esse espalhamento foi mantido devido ao uso de diferentes teores de superplastificante no proporcionamento da argamassa. Todas as argamassas apresentaram borda uniforme, coesa e sem segregação. Na Figura 218 tem-se algumas imagens das argamassas autonivelantes na mesa de consistência.



**Figura 217 - Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de sulfato de cálcio em função do período de calcinação por 2 horas e 4 horas. Dosagem 60/25/15**



Hemidrato  $\beta$ 

FG REF



FGA(450°C/4h)

**Figura 218 – Imagens do espalhamento das argamassas autonivelantes Hemidrato  $\beta$ , FG REF e FGA(450°C/4h)**

## 2.2 INFLUÊNCIA DO PREDOMÍNIO DE CIMENTO PORTLAND CP V-ARI

Na Tabela 86 tem-se a relação dos materiais utilizados nos sistemas ternários com predomínio de cimento Portland (CP V). Nesse sistema utilizou-se: cimento Portland (CP V-ARI), cimento Aluminoso e um tipo de sulfato de cálcio, sendo FG REF, Hemidrato Beta ou FGA. Para esse sistema ternário foram utilizadas as FGAs calcinadas pelo período de 4 horas. Foram produzidas 6 misturas com predomínio de CP V. Foi possível manter o teor de aditivo superplastificante em 1,15% em relação à quantidade total de aglomerante usado na mistura (600 g). A relação água/aglomerante foi mantida em 0,6.

Foram produzidos dois corpos de prova prismáticos acarretando em uma média de dois valores para a resistência à tração na flexão e 4 valores para a resistência à compressão.

**Tabela 86 – Proporcionalamento dos materiais utilizados na dosagem ternária com predomínio de cimento Portland (g)**

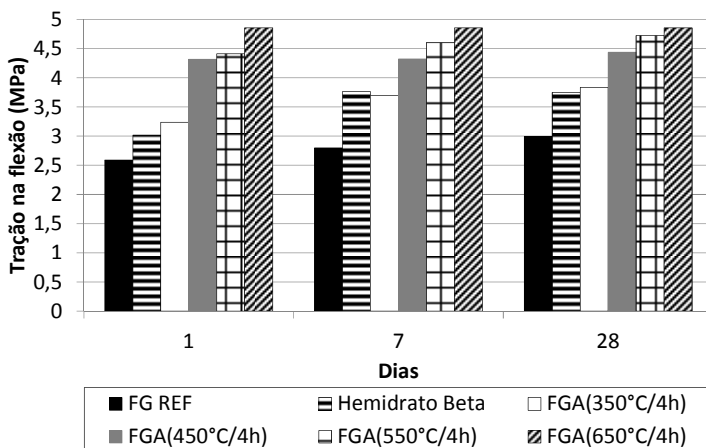
<b>Sistema ternário com predomínio de cimento Portland</b>				
<b>Proporção Sulfato de cálcio/Cimento aluminoso/Cimento Portland</b>				
<b>17/25/58</b>				
<b>Nº</b>	<b>Material</b>	<b>Quantidade (g)</b>	<b>Policarboxilato (%)</b>	<b>Modificador viscosidade (g)</b>
	Areia	1200		
	Sulfato de cálcio:			
1	FG	100	1,15	0,22
2	Hemidrato $\beta$	100	1,15	0,22
3	FGA(350°C/4h)	100	1,15	0,22
4	FGA(450°C/4h)	100	1,3	0,22
5	FGA(550°C/4h)	100	1,3	0,22
6	FGA(650°C/4h)	100	1,3	0,22
	Cimento	150		
	Aluminoso			
	CP V	350		
	a/a	0,6		

Os resultados da resistência da tração na flexão são apresentados na Figura 219. A resistência à compressão nas idades de 1 dia, 7 e 28

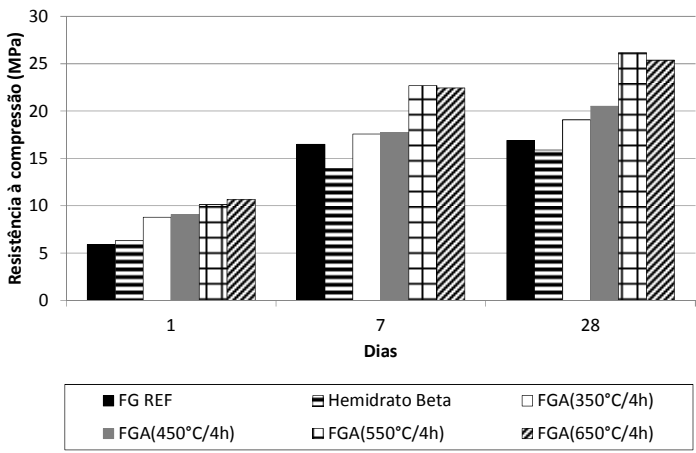
dias é mostrada na Figura 220. Nota-se que maiores resistências mecânicas são observadas em argamassa produzida com FGA obtida em alta temperatura.

Não há grande evolução da resistência de tração na flexão ao longo do tempo.

A maior resistência à compressão em 1 dia foi de 10,67 MPa seguida de 10,13 MPa, respectivamente, para a FGA(650°C/4h) e FGA(550°C/4h).

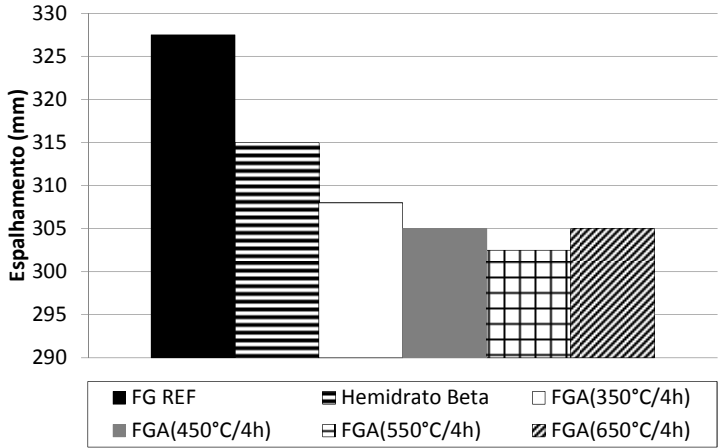


**Figura 219 – Tração na flexão do sistema ternário com predomínio de cimento Portland. (n = 2)**



**Figura 220 - Resistência à compressão do sistema ternário com predomínio de cimento Portland (n = 4)**

O espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland encontra-se entre 327 e 305 mm, Figura 221. Quanto maior a temperatura da FGA menor o espalhamento medido, sendo resultado da maior superfície específica da FGA.



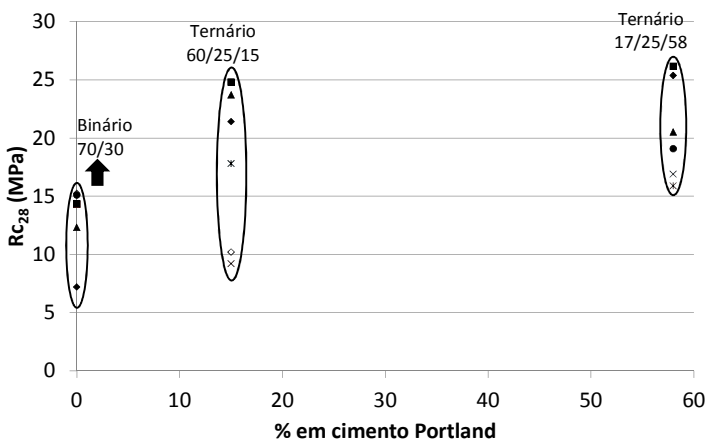
**Figura 221 - Espalhamento das argamassas autonivelantes ternárias com predomínio de cimento Portland. Dosagem 17/25/58.**

## 2.3 INFLUÊNCIA DO TEOR DE CIMENTO PORTLAND NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A Figura 222 apresenta a relação entre o percentual de cimento Portland e a resistências à compressão (28 dias) das argamassas autonivelantes produzidas com FG REF, Hemidrato Beta e FGAs, nos seguintes sistemas:

- Binário de sulfato de cálcio e cimento aluminoso. Relação 70/30;
- Ternário de sulfato de cálcio, cimento aluminoso e cimento Portland (CP II-F). Relação 60/25/5;
- Ternário de cimento Portland (CP V ARI), cimento aluminoso e sulfato de cálcio. Relação 17/25/58.

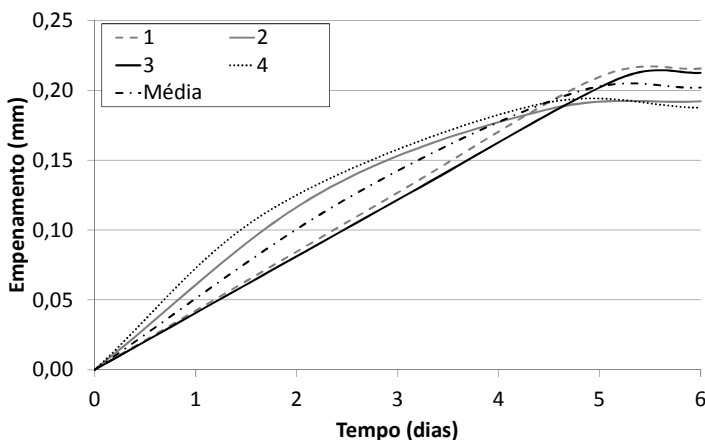
Uma maior quantidade de cimento Portland resulta em maiores resistências à compressão aos 28 dias. A dispersão dos valores de resistência à compressão é menor.



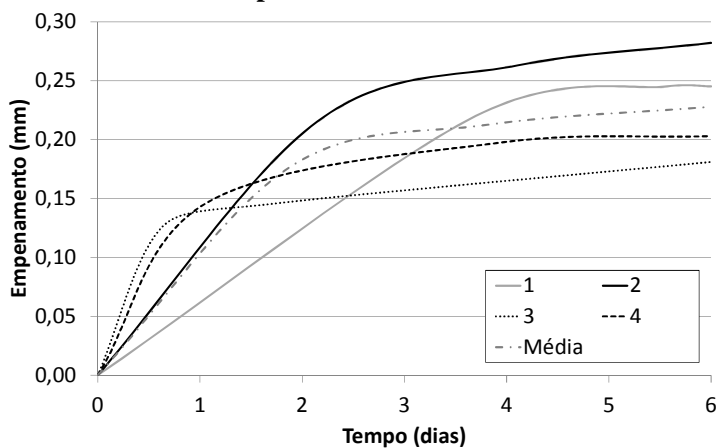
**Figura 222 – Influência do teor de cimento Portland na resistência à compressão aos 28 dias**

### APÊNDICE 3 – Empenamento

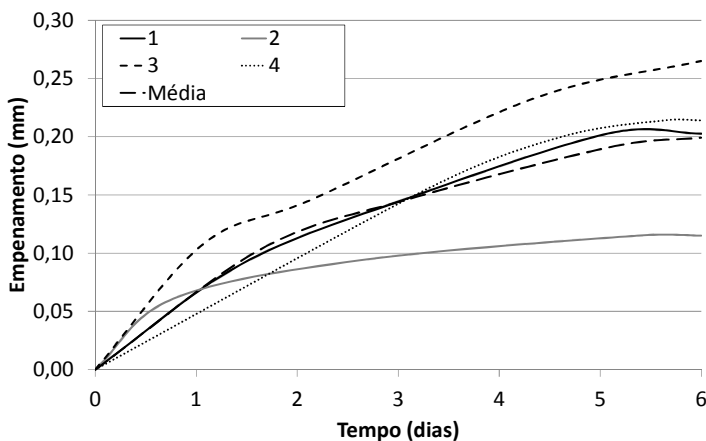
Da Figura 223 até a Figura 226 são apresentados os resultados de empenamento em cada um dos quatro LVDTs localizados nos cantos da placa de ensaio obtidos a partir das argamassas autonivelantes com predomínio de sulfato de cálcio.



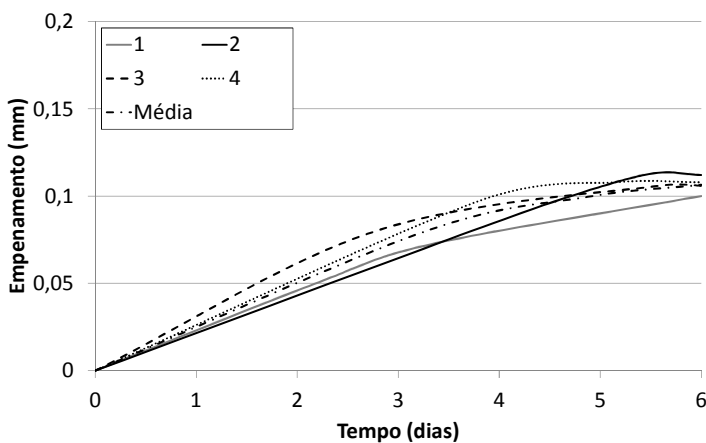
**Figura 223 – Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FG REF com predomínio de sulfato de cálcio**



**Figura 224 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa Hemidrato β com predomínio de sulfato de cálcio**



**Figura 225 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FGA(550°C/4h) com predominio de sulfato de cálcio**



**Figura 226 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FGA(650°C/4h) com predominio de sulfato de cálcio**

Da Figura 223 até a Figura 226 são apresentados os resultados de empenamento em cada um dos quatro LVDTs localizados nos cantos da placa de ensaio obtidos a partir das argamassas autonivelantes com predominio de sulfato de cálcio.

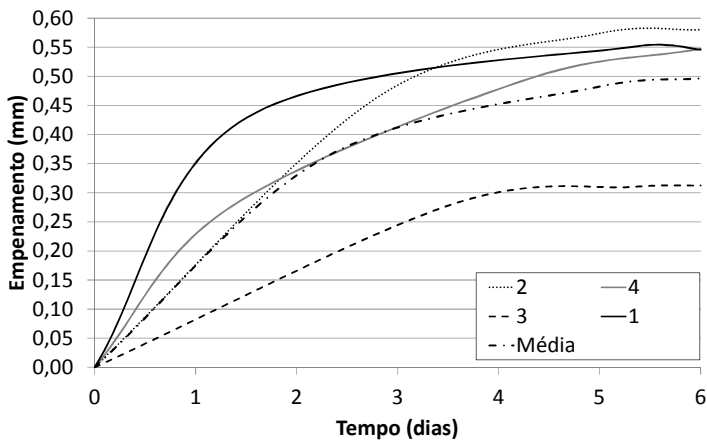


Figura 227 – Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FG REF com predomínio de cimento Portland

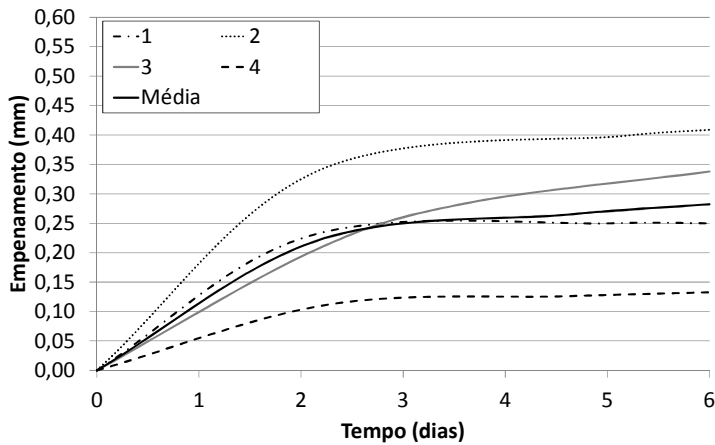
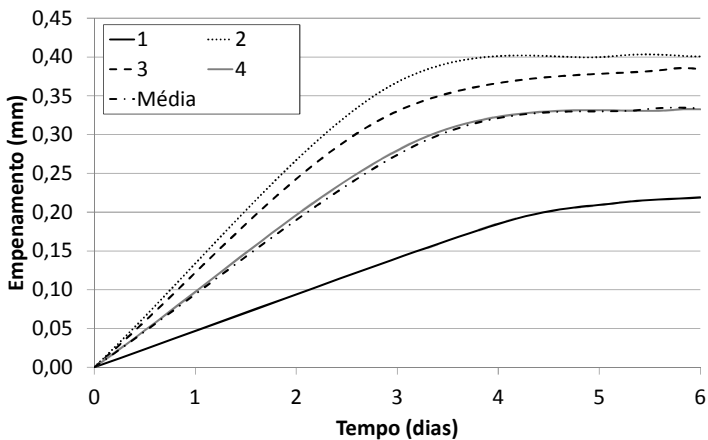
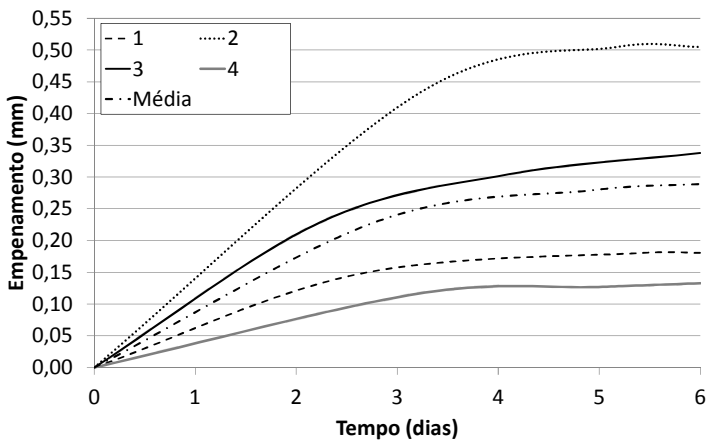


Figura 228 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa Hemidrato  $\beta$  com predomínio de cimento Portland





**Figura 229 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FGA(550°C/4h) com predomínio de cimento Portland**



**Figura 230 - Empenamento medido nos 4 LVDTs para a argamassa FGA(650°C/4h) com predomínio de cimento Portland**